

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA I**



TESIS DOCTORAL

**Perovskitas hexagonales de hierro: papel de la
subred aniónica en la oxidación catalítica de CO**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Achraf El Hadri

DIRECTORES

**José María González-Calbet
Ángel Gutiérrez Alonso**

Madrid, 2017

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de CC. Químicas
Departamento de Química Inorgánica I



Perovskitas Hexagonales de Hierro: Papel de la Subred Aniónica en la Oxidación Catalítica de CO

ACHRAF EL HADRI

MEMORIA
para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

DIRECTORES

Dr. José María González-Calbet

Dr. Ángel Gutiérrez Alonso

MADRID, 2016

وَأَنْزَلْنَا الْحَدِيدَ فِيهِ بَأْسٌ شَدِيدٌ وَمَنَافِعُ لِلنَّاسِ...
(القرآن الكريم 57:25)

**Hemos hecho descender el hierro, en el que hay gran
poder y beneficio para los hombres...**

(Corán 57:25)

A mis padres

A mis abuelos

Agradecimientos

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo.

En primer lugar quiero agradecer de manera especial y sincera a mis directores de tesis, el Profesor Dr. José María González-Calbet por aceptarme para realizar esta tesis doctoral bajo su dirección y por haberme hecho descubrir el maravilloso mundo de microscopía electrónica y el Dr. Ángel Gutiérrez Alonso, por su seguimiento y supervisión por todos los conocimientos adquiridos a su lado en estos años.

Quisiera hacer extensiva mi gratitud al resto de miembros del grupo de Materiales Inorgánicos No Moleculares, dirigido por el Profesor José María González-Calbet, a la Dra. Marina Parras Vázquez, la Dra. Áurea Varela Losada, el Dr. Julio Ramírez Castellanos, la Dra. Luisa Ruíz González, la Dra. María Hernando González, la Dra. Raquel Cortés Gil, la Dra. Almudena Torres Pardo y el Dr. José M. Alonso Rodríguez.

Al grupo de Nanopartículas a partir de Precursores Moleculares, dirigido por el Dr. Ángel Gutiérrez Alonso, a la Dra. María Felisa Perpiñán Vielba, la Dra. Ana Edilia Sánchez Peláez y la Dra. María del Carmen Torralba Martínez.

Tampoco puedo olvidarme del Dr. Francisco Javier García García, Director Científico del Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) por haber confiado en mí desde el principio y también por haberme enseñado a “nadar” en el espacio recíproco y manejar los microscopios.

En un lugar destacado de este agradecimiento estarían los doctorandos con los que he compartido tantas horas de laboratorio y despacho codo con codo. Me han ayudado siempre que los he necesitado, haciendo que haya pasado momentos buenísimos. Muchas gracias a Ángel, Dani, Isa, Andrea, Irma, Laura, Alberto y Maider. Les agradezco la motivación, la confianza, el apoyo recibido y también su cariño a lo largo de estos

años que han sido pilares fundamentales cada día de trabajo. Gracias por haberme enseñado tanto la lengua, como la cultura española. Os agradezco por haberme hecho sonreír cuando la vida me lo ponía difícil. Espero seguir contando con la amistad de todos vosotros durante muchos años.

Tampoco me puedo olvidar de los miembros del grupo de investigación de Estructura y Química de Nanomateriales de la Universidad de Cádiz. Agradezco la ayuda aportada por el profesor Dr. José Juan Calvino Gámez, el Dr. Juan Carlos Hernández Garrido y el Dr. Eloy del Río Sánchez.

Mis agradecimientos a los doctores Emilio Matesanz, Julián Velázquez Cano e Ignacio Carabias Sánchez, responsables del C.A.I. de Difracción de Rayos X de la UCM, a los cuales agradezco toda la ayuda y conocimientos que han compartido conmigo estos años. Al Centro Nacional de Microscopia Electrónica de la UCM, a Juan Luis, Adrián y Esteban por su ayuda con los microscopios.

Por último, a mi familia. A mis padres, a mis hermanas y a mi hermano. Por estar siempre ahí. Por haberme enseñado que para conseguir lo que uno desea hay que esforzarse. Por la educación y por todos los valores que me han transmitido. Por haber creído siempre en mí. A mis abuelos.

A Manal, que aunque se ha unido a mi vida al final de la Tesis, me ha servido mucho sus valiosos consejos, su amor y su cariño, y también por apoyarme incondicionalmente en todo. No podría encontrar palabras para agradecerte todo lo que haces por mí, eres la mejor.

Índice

Resumen	1
I. Introducción General	5
Bibliografía	22
II. Síntesis de $BaFeO_{3-\delta}$ ($0.22 \leq \delta \leq 0.5$) con tamaño reducido de partícula	27
II.A. Introducción	29
II.B. Proceso sol-gel	30
II.C. Método de precursores moleculares	32
II.C.1. Precursor $[BaFe(H_2edta)_2(H_2O)_9] \cdot \frac{5}{2}H_2O$	34
II.C.2. Precursor $[BaFe(C_3H_2O_4)_2(H_2O)_4]$	35
II.D. Método hidrotermal	36
II.E. Molienda mecánica	39
II.F. Análisis comparativo de las rutas sintéticas empleadas	40
Bibliografía	41
III. Técnicas Experimentales	43
III.A. Técnicas de caracterización composicional	45
III.A.1. Análisis Termogravimétrico	45
III.A.2. Análisis volumétrico	45
III.A.3. Análisis elemental	45
III.B. Técnicas de caracterización morfológica	46
III.B.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	46
III.C. Técnicas de caracterización estructural	46
III.C.1. Técnicas difractométricas	46
III.C.2. Técnicas espectroscópicas	51
III.D. Técnicas de caracterización superficial	52
III.D.1. Adsorción Volumétrica de N_2 a 77 K	52

III.E. Técnicas de Desorción/Reducción/Oxidación Térmica Programada con análisis mediante Espectrometría de Masas (DTP/RTP/OTP-EM).....	54
III.F. Ensayos de Actividad Catalítica (Oxidación de CO a CO ₂)	56
Bibliografía	57
IV. Sistema BaFeO_{3-δ} (0.22 ≤ δ ≤ 0.5)	59
IV.A. Objetivos.....	61
IV.B. Muestras preparadas por el método de precursores	61
IV.B.1. Precursor [BaFe(H ₂ edta) ₂ (H ₂ O) ₉]. ⁵ / ₂ H ₂ O	61
IV.B.2. Precursor [BaFe(C ₃ H ₂ O ₄)(H ₂ O) ₄]	65
IV.C. Muestra preparada por el método sol-gel	71
IV.C.1. Determinación de la composición catiónica por Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (XEDS)	71
IV.C.2. Determinación del contenido en oxígeno	71
IV.C.3. Caracterización estructural y microestructural.....	72
IV.C.4. Reducción del tamaño de partícula mediante molienda mecánica.....	84
IV.D. Reducción topotáctica de la fase 6H-BaFeO _{2.78}	88
IV.D.1. Reducción de la fase BaFeO _{2.78} mediante termogravimetría.....	89
IV.D.2. Caracterización estructural y microestructural in situ del proceso de reducción de BaFeO _{2.78}	95
IV.E. Fases de composición BaFeO _{2.50+δ} (0 ≤ δ ≤ 0.02).....	104
IV.E.1. Fase BaFeO _{2.52} obtenida en aire.....	105
IV.E.2. Fase BaFeO _{2.50} obtenida en nitrógeno	108
Bibliografía	109
V. Comportamiento catalítico del sistema BaFeO_{3-δ} (0.22 ≤ δ ≤ 0.5)	111
V.A. Introducción y objetivos.....	113
V.B. Procedimiento Experimental	116
V.C. Análisis térmico del catalizador	117

V.C.1. Pretratamientos del catalizador: Medidas de OTP-EM y DTP-EM.....	117
V.C.2. Caracterización redox: Medidas de RTP-H ₂ y RTP-CO.....	119
V.D. Determinación de la Superficie Específica (S_{BET})	123
V.E. Medida de actividad catalítica: Oxidación de CO a CO₂.....	124
V.F. Influencia de las condiciones de pretratamiento sobre la actividad catalítica de BaFeO_{3-δ}..	130
V.G. Mecanismos del proceso catalítico.....	132
V.H. Caracterización del sistema soportado Ba-Fe-O/Ce_{0.62}Zr_{0.38}O₂	138
V.H.1. Método de impregnación a humedad incipiente.....	138
V.H.2. Caracterización estructural del óxido mixto Ba-Fe-O obtenido sobre el soporte Ce _{0.62} Zr _{0.38} O ₂ mediante el método de impregnación a humedad incipiente	140
V.H.3. Caracterización redox (RTP-H ₂) y conversión de CO para Ba-Fe-O/Ce _{0.62} Zr _{0.38} O ₂	145
Bibliografía	147
VI. Sistema (Ba, Sr)Fe_{1-x}Co_xO_{3-δ} (0.1 ≤ x ≤ 1.0).....	153
VI.A. Objetivos.....	155
VI.B. Preparación de los materiales	156
VI.C. Análisis químico.....	156
VI.C.1. Determinación de la composición catiónica por XEDS.....	156
VI.C.2. Determinación del contenido en oxígeno por ATG	157
VI.C.3. Difracción de rayos X de polvo	158
VI.D. Caracterización estructural y microestructural	159
VI.D.1. Muestras de composición BaFe _{1-x} Co _x O _{3-δ} (0.1 ≤ x ≤ 0.2)	159
VI.D.2. Muestras de composición BaFe _{1-x} Co _x O _{3-δ} (0.3 ≤ x ≤ 0.4)	168
VI.D.3. Muestras de composición BaFe _{1-x} Co _x O _{3-δ} (0.5 ≤ x ≤ 1.0)	173
VI.E. Caracterización estructural y microestructural del sistema SrFe_{1-x}Co_xO_{3-δ} (x=0, 0.5)	181
VI.F. Medida de la actividad catalítica: Oxidación de CO a CO₂.....	185
Bibliografía	188
VII. Conclusiones Generales	191

RESUMEN

Los óxidos de los metales de transición constituyen la base de un elevado número de materiales funcionales que forman parte de las tecnologías de la información, el transporte y las comunicaciones. Sobre la base, bien establecida, de que ligeras variaciones en la composición pueden originar modificaciones remarcables en una determinada propiedad funcional, conviene resaltar que la facilidad que poseen algunos tipos estructurales para promover la movilidad de los iones oxígeno y provocar deficiencia aniónica constituye el origen para desarrollar nuevas estrategias que modifiquen o mejoren el comportamiento funcional de esos materiales. Esta posible migración de iones que ofrecen los óxidos de los metales de transición, adquiere especial relevancia en óxidos derivados del tipo estructural perovskita, y se está explotando en sistemas que han alcanzado extraordinaria notoriedad en la sociedad del bienestar basados en la movilidad de los iones: los catalizadores y los conductores iónicos, que pueden modificar su concentración de vacantes oxígeno afectando enormemente a sus propiedades.

Los óxidos mixtos derivados del tipo estructural perovskita ABO_3 constituyen una de las familias de materiales funcionales más estudiadas en los últimos años debido a la gama de propiedades físico-químicas que ofrecen. Recientemente, óxidos de este tipo estructural han sido ampliamente utilizados como catalizadores en el proceso de eliminación de óxidos contaminantes.

Nuestro objetivo se dirige a establecer las relaciones entre las propiedades catalíticas con los diferentes estados de oxidación que puede presentar el catión B y, por tanto, con el nivel de ocupación de la subred aniónica. Para ello se han desarrollado diferentes métodos de síntesis conducentes a obtener sólidos con el menor tamaño de partícula posible, es decir, con una superficie específica adecuada para ser explotada como catalizador. Así mismo, en un intento de establecer los mecanismos que controlan el comportamiento catalítico se ha realizado una profunda caracterización estructural, con objeto de conocer la respuesta a nivel atómico, estudiando los diferentes sólidos obtenidos con la mayor resolución posible. Esto ha sido posible a través de la información que proporcionan las nuevas técnicas

avanzadas de microscopia electrónica, a través de la introducción de correctores de aberración, nuevas fuentes de emisión y espectrómetros de última generación, que han hecho posible obtener al mismo tiempo imágenes estructurales y espectroscópicas con resolución sub-Angstrom. Esto nos ha permitido establecer las relaciones estructura propiedades catalíticas con una resolución sin precedentes en el estudio de los mecanismos estructurales que explican el comportamiento catalítico de determinados óxidos.

Se han sintetizado y caracterizado óxidos derivados del tipo estructural perovskita en el sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ y $(\text{Ba,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$, que presentan actividad catalítica en el proceso de oxidación de CO a CO_2 . Esta actividad ha impulsado el estudio de perovskitas hexagonales de Fe como potenciales sustitutos de los metales nobles en procesos de catálisis debido a sus propiedades redox, su estabilidad estructural y su bajo coste. Se ha puesto de manifiesto que la movilidad de las vacantes aniónicas y el control del comportamiento redox a través de las variaciones controladas de la relación $\text{Fe(IV)}/\text{Fe(III)}$ son los responsables de esta excelente actividad catalítica. La movilidad de la subred aniónica ha permitido, asimismo, estudiar la conductividad iónica de estos materiales.

ABSTRACT

Transition metal oxides are the basis of a great number of functional materials which employed in information, transport and communication technologies. It is known that small variations in the chemical composition could give rise to significant modifications in functional properties. Some of these structures have high oxygen mobility and also the ability of create anionic vacancies. These constitute the origin of new strategies which modify and improve the functional behavior of these materials. The possibility of ion migration that these metal oxides allow, have special relevancy in perovskite related oxides. These characteristics are being used in many devices that are now present in our daily life as catalysts and anionic conductors.

Mixed oxides showing the perovskite structural type (ABO_3) constitute one of the most studied functional materials family throughout the last years, due to the high number of physical and chemical properties these materials present. Recently, these oxides have been widely used as catalysts in polluting oxides removal.

Our main objective is devoted to establish the relationship between catalytic properties and the B cation oxidation state also related to the occupation of the anionic lattice. With this aim in mind, several synthetic routes have been developed in order to synthesize materials with small particle size and suitable specific surface, both properties desirable for obtaining excellent catalysts. Besides, a deep structural characterization has been performed in order to study the mechanism responsible for the catalytic behavior. This has been possible by the information that provides the new advanced electron microscopy techniques, using aberration correctors, new emission sources and novel spectrometers. These techniques have allowed, at the same time, structural and spectroscopic images with sub-Angstrom resolution.

Perovskite related oxides of the $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ and $(\text{Ba,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ systems showing catalytic activity in the CO oxidation process have been synthesized and characterized. This activity has encouraged the study of Fe hexagonal perovskites as a potential alternative to the catalysts based on noble metals, due to their redox properties, structural stability and low cost. The mobility of anionic vacancies and the control of redox behavior, by the variation of the $\text{Fe(IV)}/\text{Fe(III)}$ ratio seem to be responsible for this high catalytic activity. Moreover, this mobility has allowed the study of the ionic conductivity of this kind of materials.

I. Introducción General

Un elevado número de óxidos inorgánicos presentan dos características fundamentales: deficiencia aniónica y cationes capaces de adoptar estados de oxidación mixtos y diferentes entornos de coordinación. La modificación racional de las mismas permite el control de las propiedades físico-químicas dando lugar a la posibilidad de fabricar dispositivos inteligentes. La ingeniería de oxígeno, término acuñado para describir las técnicas que permiten controlar y determinar con precisión el contenido de oxígeno, es una herramienta cada vez más utilizada para el diseño de nuevos óxidos funcionales y desarrollo de nuevas superestructuras con mejores prestaciones. Particular atención se ha prestado al control de la deficiencia de oxígeno y de los estados de oxidación de metales de transición en materiales derivados del tipo estructural perovskita. La mayoría de estos estudios se dirigen al control de la subred aniónica bajo atmósferas reductoras y condiciones de síntesis suficientemente suaves como para permitir la generación de nuevas fases que conserven la matriz reticular. Estas reacciones son topotácticas ya que la reactividad y naturaleza del producto de la reacción vienen determinadas por la estructura cristalina del material de partida. Este requisito experimental, temperatura moderada del proceso de reducción, proporciona la energía térmica suficiente para favorecer la difusión de los iones oxígeno en la subred catiónica que permanece prácticamente inalterable, conduciendo a la estabilización de estados de oxidación bajos y, en ocasiones, a poliedros inusuales de oxígeno entorno al catión.

El control de la subred aniónica y de sus defectos resulta fundamental para comprender las propiedades intrínsecas de los óxidos funcionales y su explotación como futuros dispositivos. El concepto de diseño de ingeniería controlada de defectos puede ser de particular importancia en aplicaciones derivadas de la movilidad de oxígeno y/o del comportamiento *redox* en óxidos mixtos. A través de la incorporación de oxígeno y de la ingeniería de defectos de oxígeno se pueden diseñar nuevas rutas para la mejora de la actividad catalítica, lo que ha incentivado el diseño de métodos de síntesis de óxidos mixtos con tamaño de partícula controlada.

La mejora de las citadas propiedades de los óxidos funcionales a través del control de las variaciones de composición es uno de los retos actuales de la química del estado sólido y de materiales. Esta continua necesidad en la mejora de las propiedades de los

materiales para satisfacer los retos que impone la sociedad del bienestar, combinada con el hecho conocido de que tales propiedades vienen determinadas por la respuesta a nivel atómico, justifica la necesidad de caracterizar los sólidos funcionales con la mayor resolución posible. En la actualidad esto es posible a través de la información que proporcionan las nuevas técnicas avanzadas de microscopía electrónica. Los desarrollos recientes en la óptica electrónica, a través de la introducción de correctores de aberración, nuevas fuentes de emisión y espectrómetros de última generación, han hecho posible obtener al mismo tiempo imágenes estructurales y espectroscópicas con resolución sub-Ångstrom, presentando una oportunidad única para explorar la materia con sensibilidad sin precedentes hasta el punto de permitir la imagen directa de elementos ligeros.

Entre los diferentes óxidos funcionales que constituyen la base de una gran parte de los dispositivos de nuestro entorno tecnológico, los óxidos mixtos derivados del tipo estructural perovskita ABO_3 constituyen el armazón básico de una amplia serie de materiales funcionales que ofrecen una considerable gama de propiedades físico-químicas. Uno de los objetivos más ambiciosos de la Química del Estado Sólido es llegar a establecer reglas químicas que, con arreglo a predicciones teóricas, permitan crear nuevas estructuras cristalinas o modificar las ya conocidas. En el campo de los óxidos mixtos relacionados con la perovskita, el valor del factor de tolerancia t , anticipa, con bastante precisión, las posibles distorsiones estructurales que pueden tener lugar en la perovskita cúbica ideal 3D en función de los tamaños relativos de los iones que la constituyen [1]. Este factor toma el valor 1 en la perovskita cúbica ideal y, aunque con menor simetría, es estable en el margen $0.8 < t < 1$. Para valores $t > 1$, se estabilizan politipos hexagonales, formados por un empaquetamiento mixto, cúbico y hexagonal, de capas AO_3 . La relación de ambos tipos de capas viene determinada, al menos en gran medida, por la relación entre el tamaño relativo de los cationes y el anión, por lo que el factor t constituye una herramienta fundamental en la predicción y racionalización de las nuevas estructuras estabilizadas en estos sistemas hexagonales.

Recientemente, óxidos ABO_3 con estructura derivada de la perovskita han sido ampliamente utilizados como catalizadores en el proceso de eliminación de óxidos de nitrógeno, NO_x . Estas propiedades catalíticas parecen estar estrechamente

relacionadas con los diferentes estados de oxidación que puede presentar el catión B. En este sentido los óxidos tipo perovskita son potencialmente sustitutos de los metales nobles utilizados hasta ahora debido a sus propiedades redox, su estabilidad estructural y bajo coste. En particular, el sistema Ba-Fe-O parece ser una fuente prometedora de óxidos para la descomposición catalítica del NO_x en N_2 y O_2 [2]. Aún más, estudios preliminares de este sistema ponen de manifiesto la capacidad del BaFeO_{3-x} como catalizador en el proceso de oxidación del CO a CO_2 [3]. Para estos procesos catalíticos parece imprescindible que el Fe esté en un estado de oxidación intermedio entre II y IV. Por otra parte, el $\text{Ba}_2\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_5$ parece ser un excelente candidato como absorbente de CO_2 [4].

Los óxidos de los metales de transición constituyen, desde mediados de los 80, una cantera fascinante para el estudio de las correlaciones electrónicas ya que los electrones s de estos metales se transfieren a los iones oxígeno, mientras que los electrones d, fuertemente correlacionados que permanecen, determinan sus propiedades físicas tales como magnetismo, superconductividad, transporte eléctrico, conductividad térmica. Esto da lugar a una enorme variedad de fenómenos que incluyen transiciones metal-aislante, orden de cargas, de orbital, de spin, etc. En estos últimos años se ha desarrollado una efervescente actividad para controlar estos fenómenos y crear otros nuevos utilizando óxidos mixtos, de forma que se consiguen sistemas en los que pueden coexistir diferentes funcionalidades. Este último aspecto merece particular atención ya que los defectos iónicos pueden jugar un papel primordial en el desarrollo o mejora de un determinado comportamiento funcional de esta familia de óxidos. Este papel se ha puesto de manifiesto ampliamente en sistemas fuertemente correlacionados derivados del tipo estructural perovskita, como los cupratos superconductores, en los que la introducción de defectos de oxígeno es esencial para la obtención de superconductividad o las manganitas con magnetorresistencia colosal en los que el comportamiento ferromagnético viene controlado por las variaciones de composición de las subredes catiónicas A y B. Sobre la base bien establecida de que pequeños cambios en la química de los defectos pueden originar modificaciones remarcables en una determinada propiedad funcional, conviene resaltar que la facilidad que poseen las vacantes oxígeno para moverse

constituye el origen para desarrollar nuevas estrategias que modifiquen o mejoren el comportamiento funcional de estas perovskitas. Esta posible migración de iones que ofrecen los óxidos de los metales de transición derivados del tipo estructural perovskita se está explotando en sistemas que están alcanzando extraordinaria notoriedad: catalizadores, conductores iónicos, memristores... que pueden modificar su concentración de vacantes oxígeno afectando enormemente a sus propiedades de transporte.

Esta enorme variedad de comportamientos es el motivo por el que los materiales derivados del tipo estructural perovskita son los más estudiados del conjunto de los óxidos mixtos. La perovskita es una estructura derivada de la estructura tipo ReO_3 construida por la incorporación de un catión voluminoso A dentro del hueco formado por 8 octaedros (BO_6) que coordinan a un catión de menor tamaño. La estructura perovskita ideal presenta simetría cúbica y grupo espacial $Pm-3m$, donde A, que puede ser un alcalino, alcalinotérreo o lantánido, es generalmente un catión de mayor tamaño que el catión B que, a su vez, es usualmente un metal de transición. El catión B está rodeado por 6 átomos de oxígeno en coordinación octaédrica, mientras que el catión A ocupa un hueco cubo-octaédrico con coordinación 12. De hecho, la estructura cúbica se puede describir a partir del empaquetamiento cúbico compacto de 3 capas AO_3 que dan lugar a una red tridimensional de octaedros BO_6 que comparten vértices en las tres direcciones del espacio. La estructura cúbica (3C) se define como una secuencia de planos cúbicos (...ccc...) [5]. En la estructura ideal, la distancia B-O es $a/2$ (a es el parámetro de celda), mientras que la distancia A-O es $a/\sqrt{2}$ y la relación entre los radios iónicos es: $(r_A + r_O) = \sqrt{2} (r_B + r_O)$, aunque esta ecuación no siempre se cumple exactamente. Goldschmidt [1] definió un factor de tolerancia mediante la ecuación: $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$, donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos de los cationes A y B y del oxígeno, respectivamente y $t = 1$ en el caso de la perovskita cúbica ideal [5]. Cuando el factor t no adopta este valor ideal, la estructura se distorsiona dando lugar a dos posibles situaciones:

- Para $t > 1$, el catión A es demasiado grande para ocupar perfectamente el hueco cubo-octaédrico de forma que produce un desplazamiento de los octaedros que dejan de compartir vértices y pasan a compartir caras formando una estructura pseudo-

monodimensional a lo largo del eje c . En este caso la simetría resultante es hexagonal y el tipo estructural se denomina 2H ya que presenta un empaquetamiento compacto hexagonal de capas AO_3 (...hh...) con el catión B ocupando los huecos octaédricos entre las capas [6].

- Para $t < 1$, se producen distorsiones ortorrómbicas de la perovskita cúbica. Estas distorsiones estructurales se originan, generalmente, por rotación o inclinación de los octaedros BO_6 [7], consecuencia del desplazamiento del catión B respecto al centro del octaedro. Los octaedros siguen compartiendo vértices y el empaquetamiento cúbico se conserva.

Los dos tipos estructurales 3C-cúbico (formado por 100% de capas cúbicas) y 2H-hexagonal (formado por 100% de capas hexagonales) representan los dos politipos extremos de la perovskita (figura I.1). La mezcla de capas cúbicas con hexagonales, en diferente grado, da lugar a la formación de una amplia gama de politipos hexagonales formados por octaedros que comparten caras o vértices [8].

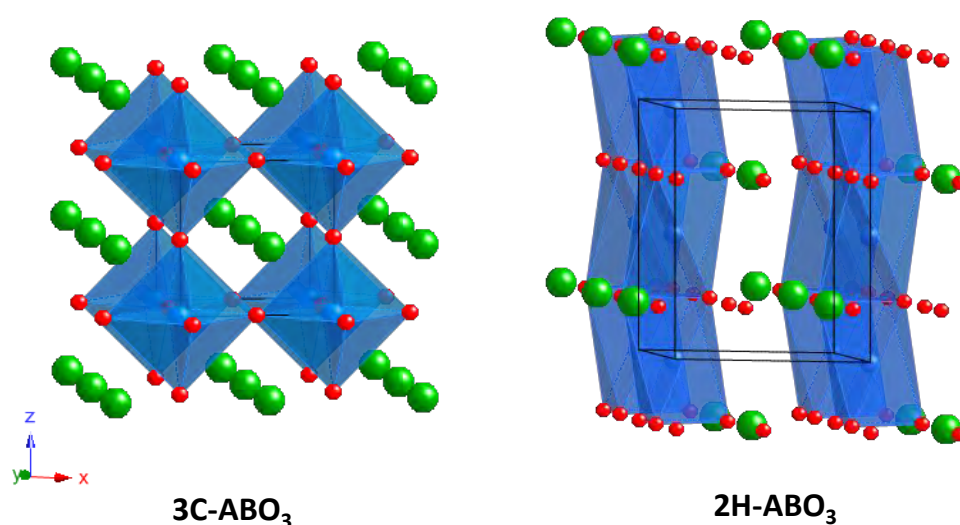


Figura I.1. Representación estructural de las perovskitas cúbica, 3C- ABO_3 , y hexagonal, 2H- ABO_3 (A: esferas verdes, B: esferas Azules O: esferas rojas).

Debido a sus excelentes propiedades redox, estabilidad estructural y bajo coste, los óxidos tipo perovskita se consideran como posibles sustitutos de los metales nobles en varias aplicaciones [9]. Esta es la razón por la que una de las principales aplicaciones de las perovskitas se haya dirigido a su uso como catalizadores para distintas reacciones

respetuosas con el medio ambiente, como procesos de eliminación de óxidos de nitrógeno (NO_x) [9, 10], y también para su reducción, usando CO [11-14], NH_3 [15-17], hidrocarburos C_xH_y) [18, 19] o incluso H_2 [20-24], como agentes reductores. El comportamiento catalítico que presentan las perovskitas se debe, principalmente, al estado de oxidación del metal ocupante de la posición B [25]. El reto que se plantea en la actualidad es la posibilidad de modificarlo controladamente, bien sea a través variaciones de composición de la subred catiónica A o de la introducción controlada de deficiencia aniónica.

De hecho, un significativo éxito en la lucha contra la emisión de gases contaminantes, atribuido a Nishihata *et al* [26], fue el uso de perovskitas como catalizadores para la reducción de NO_x , cuando demostró que el catalizador $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ podría industrializarse como conversor catalítico de NO_x usando CO y C_xH_y como agentes reductores. Otros autores se centraron en la capacidad de este tipo de óxidos en el proceso de almacenamiento de NO_x [27, 28]. A título de ejemplo, L. Xingang *et al*, demostraron una buena capacidad de almacenamiento de NO_x por parte de una mezcla que contiene $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, como fase mayoritaria, BaFe_2O_4 y BaCO_3 [25, 29].

En el mismo contexto, Hodjati *et al* midieron la capacidad de almacenamiento de NO_x de una amplia serie de perovskitas ABO_3 (A= Ba, Sr, Ca; B= Sn, Zr, Ti), encontrando que la capacidad de adsorción de NO_x varía en función de los elementos que forman los mismos en el siguiente orden: $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$ y $\text{Sn} > \text{Zr} > \text{Ti}$, y que el catalizador BaSnO_3 poseía la mejor capacidad de absorción de NO_x [28].

Igual que los óxidos NO_x , tanto CO como CH_4 también son gases de escape no deseados, por lo que su eliminación mediante un catalizador tipo perovskita tiene una importancia significativa, especialmente cuando se utiliza simultáneamente para la eliminación de NO_x . Además, la oxidación de CO y CH_4 son dos reacciones simples que representan un modelo muy utilizado para examinar la actividad catalítica de estos materiales [30]. De hecho, Ciambelli *et al* estudiaron el comportamiento catalítico de $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ para la oxidación de CO y demostraron que todas las muestras que contiene Fe eran esencialmente más activas que LaAlO_3 , apuntando así a la función esencial de las propiedades redox del ion Fe en el desarrollo de catalizadores

altamente activos [31]. En otro trabajo, Ciambelli et al. evaluaron la oxidación catalítica de AFeO_3 ($\text{A} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) [32] donde pusieron de manifiesto que el orden de la actividad para la oxidación de CO es $\text{Nd} > \text{La} > \text{Sm}$.

En definitiva, la extensa investigación dirigida a la actividad catalítica de los óxido de los metales de transición derivados del tipo estructural perovskita parecen sugerir que la adsorción de los gases contaminantes (CO , NO_x ,...) se produce a través de defectos en la superficie de la perovskita y, más específicamente, a través de las vacantes de oxígeno [33] (figura I.2). Una vez adsorbido el gas, se puede propagar hacia el "bulk" del material a través de las vacantes estructurales [33, 34].

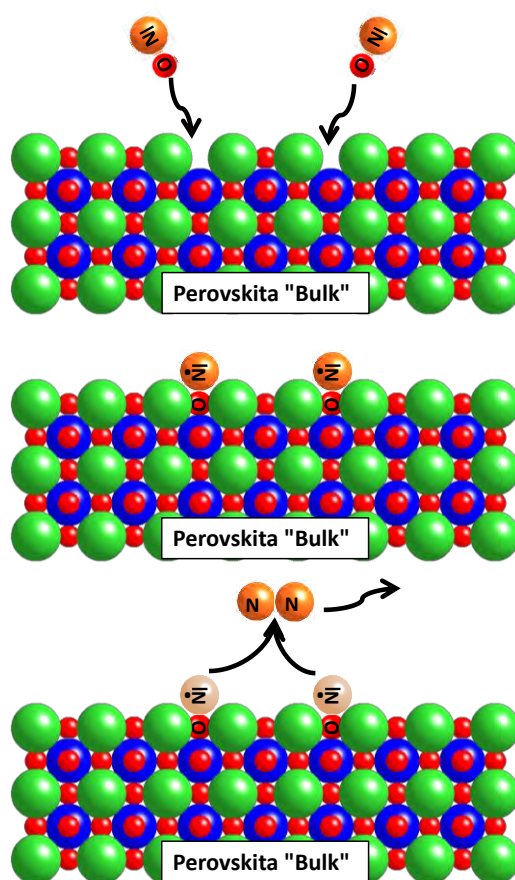


Figura I.2. Esquema explicativo del funcionamiento de la perovskita ABO_3 como catalizador.

Estas investigaciones se han desarrollado, en su gran mayoría, en perovskitas cúbicas derivadas del politipo 3C. En este sentido, Falcón *et al* investigaron la actividad de la disolución sólida $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, que presenta buenos resultados frente a la oxidación de CO, cuando Fe(III) sustituye parcialmente a Ni(III) . Esta actividad está relacionada con la presencia de los cationes Ni(III) y Fe(IV) , siendo probable que la

presencia de Fe(IV) mejore la adsorción de oxígeno en la superficie y, por lo tanto, el aumento de la actividad [35].

A su vez, la sustitución de La(III) por Sr(II) en LaFeO_3 da lugar a la introducción de vacantes aniónicas como consecuencia de la facilidad del Fe(III) para adoptar tanto coordinación octaédrica como tetraédrica. Esta deficiencia aniónica, introducida como consecuencia de la introducción de Fe(III) en un entorno tetraédrico, facilita la difusión del oxígeno de la superficie al interior de la perovskita [36]. Los autores encontraron que la desorción del oxígeno de la red cristalina o la formación de vacantes se hace más fácil con el aumento de la sustitución de Sr(II) en $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, haciendo el oxígeno de la red más reactivo. Además, la capacidad de disociar el oxígeno molecular varía con la cantidad de Sr en la muestra. Relacionado con esto, los autores supusieron que cuando se sustituye parcialmente La(III) por Sr(II) en LaFeO_3 se forma Fe(IV) en el cristal, haciendo que la desorción de oxígeno sea más fácil. Cabe destacar también que se puso de manifiesto que la presencia de un estado de oxidación mixto de Fe en las perovskitas es un requisito previo para una buena actividad de oxidación catalítica [37]. Sin embargo, estos trabajos no recogen resultados previos de la caracterización estructural y composicional en $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ [38, 39] que establecen inequívocamente el estado de oxidación del Fe y la relación La/Sr adecuada para controlar las variaciones de composición de la subred aniónica.

Por otra parte, la oxidación de CO en CO_2 necesita capturar un átomo de oxígeno externo, sin romper el enlace C-O. Teniendo en cuenta que las vacantes oxígeno presentes en la perovskita tienen la capacidad de convertir el oxígeno molecular en oxígeno atómico, y que CO es un buen agente reductor que puede reaccionar directamente con el oxígeno atómico, se espera que un material con mayor concentración de vacantes oxígeno debe favorecer la reacción. De hecho, se ha observado una fuerte relación entre la oxidación de CO y el número de vacantes oxígeno en muchas ocasiones [40-42].

Por ejemplo, la sustitución de Sr(II) por La(III) en el óxido derivado del tipo estructural K_2NiF_4 , $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, podría conducir a un aumento significativo en el número de vacantes aniónicas y, por tanto, al incremento de la actividad de oxidación de CO, especialmente a altas temperaturas [41]. Sin embargo, esta sustitución

modifica la composición del material, lo que puede introducir alguna confusión acerca del papel que juegan las vacantes oxígeno. La otra forma de generar vacantes aniónicas es preparar los materiales deseados en diferentes condiciones sintéticas, manteniendo la composición catiónica intacta.

A este respecto, Fierro *et al* prepararon una serie de muestras de $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ con diferentes tasas de vacantes oxígeno mediante la alteración de las condiciones de preparación, revelando que el número de vacantes oxígeno tiene una influencia significativa en la oxidación de CO, evidenciando la directa importancia de la vacante aniónica en la reacción catalítica [42].

El metano es un buen hidrocarburo para la producción de hidrógeno debido al alto porcentaje de éste en esta molécula. Además de ser catalizadores aptos para la oxidación completa de CH_4 , los óxidos tipo perovskita también han demostrado ser buenos catalizadores para la oxidación parcial de CH_4 en gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) [43-46]. Así Jiang *et al* demostraron que determinados óxidos del tipo perovskita pueden oxidar CH_4 directamente en CO y H_2 utilizando su oxígeno de red como recurso de oxígeno [47]. Además de las reacciones anteriormente mencionadas, las perovskitas se han ensayado como catalizadores en otras reacciones tales como el acoplamiento oxidativo de metano [48, 49], deshidrogenación de sustratos orgánicos [50,51], hidrogenación de óxidos de carbono [52], e hidroxilación de fenol [53], entre otras.

Aunque la fotocatalisis es una de las aplicaciones mas recientes de las perovskitas, ya existen numerosos trabajos sobre el tema [54, 55], aunque con un volumen mucho menor que el dedicado a la catálisis heterogénea. Un óxido tipo perovskita, en teoría, debería ser un fotocatalizador apropiado debido a la banda de conducción y la banda de valencia formadas por los orbitales 3d del catión B y 2p del oxígeno, que se puede modificar por sustitución catiónica, ya sea en la posición A o B de la perovskita, cambiando, por tanto, el “band gap” y produciendo una respuesta a la luz con diferentes longitudes de onda.

Un sistema que empieza a ser estudiado ampliamente para explotar estas aplicaciones catalíticas es el Ba-Fe-O. Cuando la relación Ba:Fe= 1:1 se obtiene una serie de óxidos derivados del tipo estructural perovskita con la fórmula general

BaFeO_{3-δ} que presentan una amplia flexibilidad estructural [56, 57]. Debido a la deficiencia aniónica que presentan algunos de los materiales que se estabilizan en este sistema y al estado de oxidación mixto que presenta el hierro, Fe(III) y Fe(IV), parecen candidatos ideales para profundizar en el estudio de su comportamiento como potenciales catalizadores.

Estudios previos realizados por M. Parras *et al* [58-62] en el sistema BaFeO_{3-δ} ponen de manifiesto que en función del método de síntesis utilizado se pueden aislar al menos tres tipos estructurales con diferentes valores de δ :

- Un politipo 12H BaFeO_{3-δ}, estable en el margen de composición $0.07 \leq \delta \leq 0.13$, que requiere el uso de altas presiones para su síntesis.
- Otro politipo 6H BaFeO_{3-δ}, estable en el margen de composición $0.20 \leq \delta \leq 0.35$.
- Y un óxido de composición BaFeO_{2.50}, que cristaliza en el sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1/c$.

Efectivamente, el tratamiento de las cantidades estequiométricas adecuadas de BaCO₃ y Fe₂O₃ por encima de 1100 °C da lugar a la formación de BaFeO_{2.50+δ}. Sin embargo, la obtención de fases con mayor contenido en oxígeno, se lleva a cabo por un proceso de oxidación a presión de oxígeno moderada que origina especies dentro del margen de composición BaFeO_{2.65}-BaFeO_{2.80} que adoptan la estructura hexagonal tipo 6H [57], isoestructural con BaTiO₃ (grupo espacial $P6_3/mmc$) formado por 6 capas BaO₃ con una secuencia de (cchcch) (figura I.3), donde los empaquetamientos cúbico y hexagonal representan respectivamente $\frac{2}{3}$ y $\frac{1}{3}$ del total [59].

La oxidación de un óxido de composición BaFeO_{2.75}, de estructura tipo 6H, a 750 °C a elevada presión de oxígeno (PO₂= 150 MPa) conduce a la obtención del material oxidado, BaFeO_{2.93}, que presenta simetría hexagonal con una secuencia de capas (hhcc)₃ y G.E. $R3m$ correspondiente al tipo estructural 12H [62].

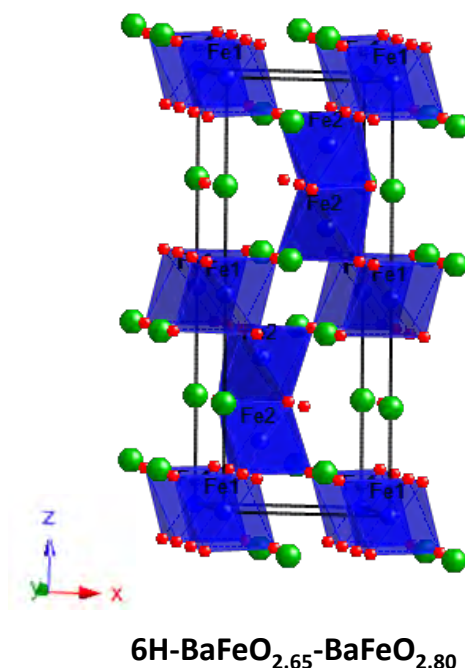


Figura I.3. Representación estructural del politipo 6H correspondiente a la perovskita $\text{BaFeO}_{2.65}\text{-BaFeO}_{2.80}$ [11] (Ba: esferas verdes, Fe: esferas azules y O: esferas rojas).

Sin embargo, en las muestras obtenidas a partir de la descomposición térmica de precursores metal-orgánicos, se obtiene, como fase estable, el politipo 10H en el margen de composición $\text{BaFeO}_{2.80\text{-}2.95}$ [64, 65]. Cabe destacar, por último, que recientemente, por un procedimiento de ozonólisis, oxidando $\text{BaFeO}_{2.50}$ con ozono a baja temperatura, se ha podido aislar un material con la subred aniónica completa, BaFeO_3 , donde todo el hierro se encuentra en estado de oxidación alto Fe(IV) pero presenta la simetría cúbica de la perovskita ideal formada únicamente por octaedros que comparten vértices [66].

Los modelos estructurales para los miembros extremos de la serie, $\delta = 0$ y $\delta = 0.5$, se presentan en la figura I.4. En ambos casos, la sub-estructura catiónica corresponde a una perovskita cúbica y el orden de vacantes provoca la aparición de la fase monoclinica.

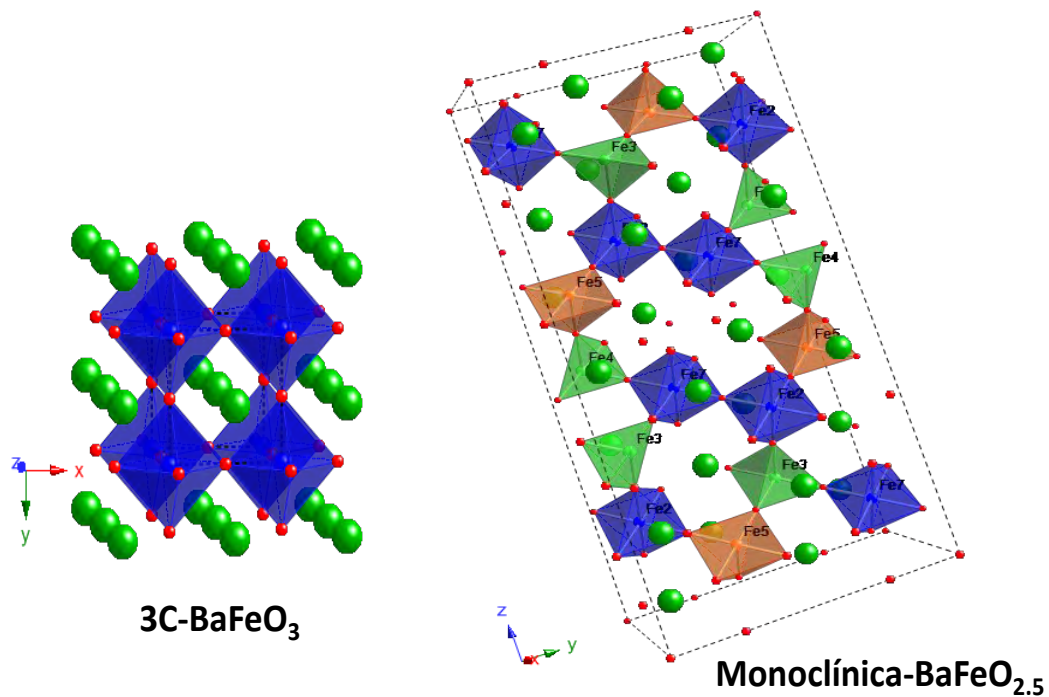


Figura 1.4. Representación estructural de las ferritas de bario cúbica y monoclínica (Ba: esferas verdes, Fe: esferas Azules y O: esferas rojas).

En la Tabla I.1 se presenta un listado de las fases cristalinas encontradas en la base de datos ICSD en el rango de composición $0 \leq \delta \leq 0.5$ para el sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$. La mayoría de ellas pertenecen a la familia de perovskitas hexagonales, donde la única diferencia entre estas fases reside en el parámetro c . Cuando se comparan las Figuras 3 y 2, se observa claramente una marcada diferencia en cuanto a las subredes catiónicas y aniónicas.

Como se puede observar en la tabla, existe una gran variedad de fases con diferente contenido en oxígeno, que da lugar para determinadas concentraciones, a una diferente secuencia de capas hexagonales y cúbicas.

Tabla I.1. Listado de las fases cristalinas encontradas en la base de datos ICSD del sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ en el rango de composición $0 \leq \delta \leq 0.5$.

δ	Fórmula	G.E	Parámetros de celda (Å)	[Ref]
0.0	Ba Fe O₃	<i>Pm-3m</i>	a=3.971(1)	[66]
0.07	Ba Fe O_{2.93}	<i>R3m</i>	a=5.6915(5) c=27.981(1)	[62]
0.09	Ba Fe O_{2.91}	<i>P6₃/mmc</i>	a=5.6743(1) c=13.9298(3)	[67]
0.11	Ba Fe O_{2.89}	<i>P6₃/mmc</i>	a=5.671(1) c=13.873(2)	[68]
0.2	Ba Fe O_{2.8}	<i>Cmcm</i>	a=5.7615(8) b=9.9792(14) c=24.347(3)	[69]
0.27	Ba Fe O_{2.73}	<i>P6₃/mmc</i>	a=5.677(1) c=13.977(1)	[70]
0.31	Ba Fe O_{2.69}	<i>P6₃/mmc</i>	a=5.6985(1) c=14.0464(4)	[71]
0.33	Ba Fe O_{2.67}	<i>P6₃/mmc</i>	a=5.784(7) c=24.63(3)	[68]
0.35	Ba Fe O_{2.65}	<i>P6₃/mmc</i>	a=5.77944(1) c=24.60871(6)	[72]
0.5	Ba Fe O_{2.50}	<i>P2₁/c</i>	a=6.969(1) b= 11.724(1) c=23.431(5) $\beta= 98.74(1)$	[59]

De acuerdo con la información interior, parece que el politipo 6H admite un amplio margen de composición aniónica ($0.20 \leq \delta \leq 0.35$) sin que se modifique su estructura media. Esto hace que se pueda modificar la relación Fe(IV)/Fe(III) en un sistema tipo perovskita con elevada deficiencia aniónica. Por estas razones, el objetivo fundamental de este trabajo será estudiar el comportamiento catalítico del sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ en dicho margen de composición y establecer los mecanismos que rigen la actividad catalítica del proceso de oxidación del CO a través del análisis estructural con resolución atómica de estas fases.

Por otra parte, en las últimas décadas, se ha prestado particular atención a conductores iónicos de oxígeno del tipo estructural perovskita debido a sus potenciales aplicaciones como materiales de electrodo en pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) y pilas de electrólisis de óxido sólido (SOECs), así como en membranas para la separación de oxígeno. Su alta conductividad iónica y electrónica

de oxígeno son imprescindibles para asegurar una elevada permeabilidad de oxígeno [73]. Efectivamente, modificando las subredes catiónicas A y B en el sistema Ba-Fe-O, se han desarrollado diferentes óxidos mixtos de composición $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$, que muestran interesantes aplicaciones como pilas de combustible, debido a la facilidad de difusión de oxígeno a través del material. Este comportamiento le permite postularse como un candidato adecuado para ser utilizado como cátodo en pilas de combustible tipo SOFC a temperaturas reducidas [74]. Asimismo, los tipos de procesos de orden-desorden que pueden originar los cationes B de la perovskita juegan un papel crucial en el control de una serie de propiedades magnéticas y de transporte, como la conductividad iónica o electrónica y la ferroelectricidad [75].

Al comparar los sistemas Ba-Fe-O y Ba-Co-O, puede observarse que el modo de acomodación de las variaciones de composición de la subred aniónica transcurre por caminos diferentes. De manera diferente al caso del Fe, en el sistema Ba-Co-O si se ha estabilizado una fase hexagonal con la subred aniónica completa. Se trata del tipo estructural 2H-BaCoO₃ en el que los octaedros [CoO₆] comparten caras [76]. La disminución del contenido en oxígeno se acomoda, en este caso, dando lugar a la formación de capas de tetraedros que intercrecen con otras de octaedros dando lugar a dos politipos: 12H-BaCoO_{2.61} y 5H-BaCoO_{2.80} (figura I.5). La estructura del politipo 12H-BaCoO_{2.61} [77] se puede describir como una secuencia de planos (ccchhh)₂ donde 1/6 de las capas BaO₃ se cambian por capas BaO₂, lo que conduce a la sustitución de dos octaedros CoO₆ por dos tetraedros CoO₄ no conectados. Sin embargo, para la composición BaCoO_{2.8} [78] se estabiliza el tipo 5H con una secuencia de capas hexagonales y cúbicas (hhccc), donde una de cada tres capas cúbicas BaO₃ se sustituye por BaO₂.

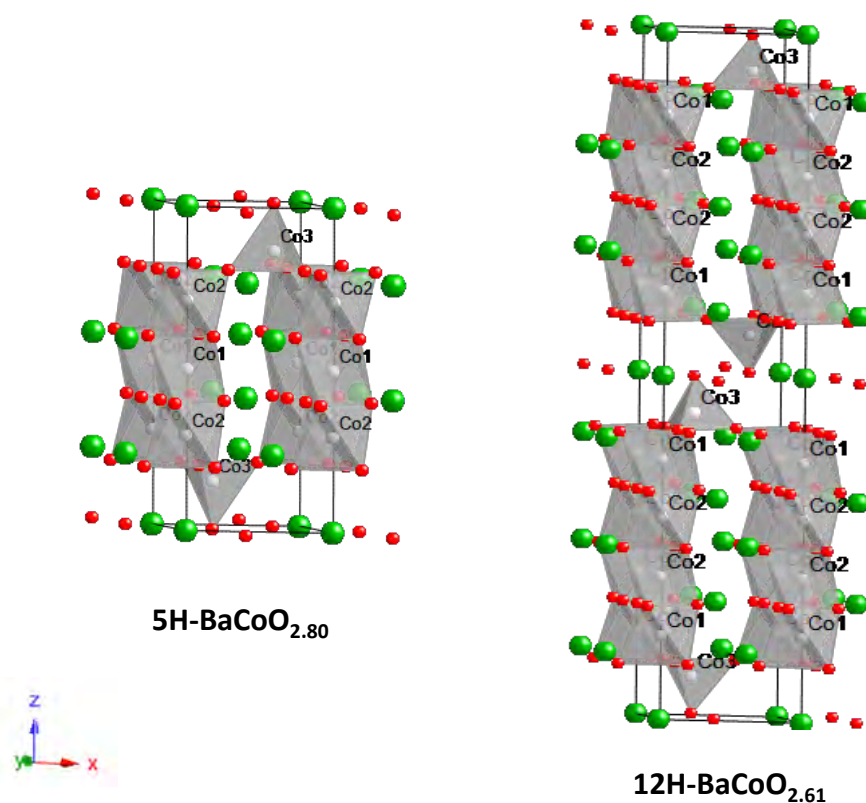


Figura 1.5. Representación estructural de los politipos 5H y 12H correspondientes a las perovskitas: BaCoO_{2.80} [26] y BaCoO_{2.61} [24], (Ba: esferas verdes, O: esferas rojas).

En base a estos antecedentes, otro objetivo del trabajo será estudiar el comportamiento redox del sistema Ba-Fe-Co-O con objeto de analizar la influencia del dopaje en la subred catiónica B del sistema BaFe_{1-x}Co_xO_{3-d} en las propiedades catalíticas y conductoras.

Para ello, hemos estructurado este trabajo de la siguiente manera:

- Un capítulo donde se detallan los diferentes métodos de síntesis empleados para la preparación de los materiales que figuran en esta memoria, con especial atención a los intentos realizados para reducir el tamaño de partícula en este sistema.
- Un capítulo a describir las técnicas experimentales utilizadas a lo largo del trabajo, tanto de caracterización composicional como estructural y de comportamiento catalítico.
- El siguiente capítulo está dedicado al estudio estructural y microestructural del sistema BaFeO_{3-δ} ($0.22 \leq \delta \leq 0.5$).

- A continuación se detalla el estudio del comportamiento catalítico de las muestras estudiadas en el capítulo anterior.

- El siguiente capítulo aborda los resultados del estudio estructural y microestructural del sistema $\text{BaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1$). Así como en el sistema $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$. El objetivo de este capítulo es analizar los cambios estructurales que sufre el material $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ al sustituir el catión, tanto de la posición A como de la posición B, y su repercusión en las propiedades catalíticas del sistema.

- Se concluye la memoria con las conclusiones más relevantes que pueden extraerse del trabajo realizado.

Bibliografía

- [1] V.M. Goldschmidt, *Kl. I Skr. Nor. Viedenk.-Akad., Mater. Naturvidensk. Kl.*, **8**, (1926).
- [2] H. Xian, F.L. Li, X. G. Li, X.W. Zhang, M. Meng, T.Y. Zhang, N. Tsubaki, *Fuel Process. Technol.*, **92**, 1718 (2011).
- [3] M. Sun, Y. Jiang, F. Li, M. Xia, B. Xue, D. Liu, *Materials Transactions*, **51**, 1981-1989 (2010).
- [4] Fumito J. *Am. Ceram. Soc* (2011).
- [5] M.A. Peña, J.L.G. Fierro *Chem. Rev.*, **101**, 1981-2017 (2001).
- [6] E.J. Cussen, P.D. Battle, *Chem., Mater.*, **12**, 831-838 (2000).
- [7] A.M. Glazer, *Acta Crystallogr.*, B, **28**, 3384-3392 (1972).
- [8] L. Miranda, A. Feteira, D.C Sinclair, K. Boulahya, M. Hernando, J. Ramírez, A. Varela, J.M. González-Calbet, M. Parras, *Chem. Mater.*, **21**, 1731-1742 (2009).
- [9] H. Wang, Z. Zhao, P. Liang, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, J. Xu, J. Liu, *Catal. Lett.*, **124**, 91-99 (2008).
- [10] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5930-5941 (2008).
- [11] V.C. Belessi, P.N. Trikalitis, A.K. Ladavos, T.V. Bakas, P. Pomonis, *J. Appl. Catal.*, A, **177**, 53-68 (1999).
- [12] J.J. Zhu, Z. Zhao, D.H. Xiao, J. Li, X.G. Yang, Y. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4227-4233 (2005).
- [13] B. Viswanathan, *Catal. Rev.*, **34**, 337-354 (1992).

- [14] M. Khristova, S. Petrović, A. Terlecki-Baričević, D. Mehandjiev, *Cent. Eur. J. Chem.*, **7**, 857-863 (2009).
- [15] R. Zhang, N. Luo, W. Yang, N. Liu, B. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **371**, 86-93 (2013).
- [16] Y. Zhang, D. Wang, J. Wang, Q. Chen, Z. Zhang, X. Pan, Z. Miao, B. Zhang, Z. Wu, X. Yang, *Chin. J. Catal.*, **33**, 1448-1454 (2012).
- [17] R. Zhang, W. Yang, N. Luo, P. Li, Z. Lei, B. Chen, *Appl. Catal., B*, **146**, 94-104 (2014).
- [18] K.K. Hansen, E.M. Skou, H. Christensen, T. Turek, *J. Catal.*, **199**, 132-140 (2001).
- [19] W. Yang, R. Zhang, B. Chen, D. Duprez, S. Royer, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 11280-11288 (2012).
- [20] S. Furfori, N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 120-127 (2010).
- [21] C.N. Costa, V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.M. Efstathiou, *J. Catal.*, **197**, 350-364 (2001).
- [22] S. Bensaid, E.M. Borla, N. Russo, D. Fino, V. Specchia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 10323-10333 (2010).
- [23] D. Ferri, L. Forni, M.A.P. Dekkers, B.E. Nieuwenhuys, *Appl. Catal., B*, **16**, 339-345 (1998).
- [24] Z. Liu, J. Li, S. I. Woo, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8799-8814 (2012).
- [25] H. Xian, X. Zhang, X. Li, H. Zou, M. Meng, Z. Zou, L. Guo, N. Tsubaki, *Cat. Tod.*, **158**, 215-219 (2010).
- [26] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, *Nature*, **418**, 164-167 (2002).
- [27] S. Roy, A. Baiker, *Chem. Rev.*, **109**, 4054-4091 (2009).
- [28] S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Appl. Catal., B, Environ.*, **26**, 5-16 (2000).
- [29] L. Xingang, C. Jiafu, L. Peiyan, M. Ming, F. Yilu, T. Jing, L. Quanxin, *Cat. Commun.*, **5**, 25-28 (2004).
- [30] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, *Ann. Ny. Acad. Sci.*, **272**, 3-21 (1976).

- [31] P. Ciambelli, S. Cimino, G. Lasorella, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, P. Porta, *Appl. Catal., B*, **37**, 231-241 (2002).
- [32] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, *Appl. Catal., B*, **29**, 239-250 (2001).
- [33] M. Machida, H. Murakami and T. Kijima, *Applied Catalysis B: Environmental*, **17**, 195-203 (1998).
- [34] M. Machida, H. Murakami, T. Kitsubayashi and T. Kijima, *Chem. Mater.*, **9**, 135-140 (1997).
- [35] H. Falcón, J. Baranda, J.M. Campos-Martín, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 2195-2200 (2000).
- [36] T. Nitadori, M. Misono, *J. Catal.*, **93**, 459-466 (1985).
- [37] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdar *Chem. Rev.*, **114**, 10292-10368 (2014).
- [38] P.D. Battle, T.C. Gibb and S. Nixon, *J. Solid State Chem.*, **79**, 75 (1989).
- [39] J.C. Grenier, N. Ea, M. Pouchard and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **58** 243 (1985).
- [40] X. Yang, L. Luo, H. Zhong, *Appl. Catal., A*, **272**, 299-303 (2004).
- [41] J.J. Zhu, Z. Zhao, D.H. Xiao, J. Li, X.G. Yang, Y.Z. Wu, *Phys. Chem.*, **219**, 807-815 (2005).
- [42] H. Falcon, M.J. Martinez-Lope, J.A. Alonso, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal., B*, **26**, 131-142 (2000).
- [43] M. Morales, F. Espiell, M. Segarra, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 6454-6461 (2014).
- [44] L.D. Vella, J.A. Villoria, S. Specchia, N. Mota, J.L.G. Fierro, V. Specchia, *Catal. Tod.*, **171**, 84-96 (2011).
- [45] F.S. Toniolo, R.N.S.H. Magalhães, C.A.C. Perez, M. Schmal, *Appl. Catal., B*, **117**, 156-166 (2012).
- [46] T.H. Nguyen, A. Łamacz, P. Beaunier, S. Czajkowska, M. Domański, A. Krztoń, T. Van Le, G. Dje ga-Mariadassou, *Appl. Catal., B*, **152**, 360-369 (2014).
- [47] M.S.S. Khine, L. Chen, S. Zhang, J. Lin, S.P. Jiang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 13300-13308 (2013).
- [48] J.E. Ten Elshof, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij, *Appl. Catal., A*, **130**, 195-212 (1995).

- [49] Y. Zeng, Y.S. Lin, S.L. Swartz, *J. Membr. Sci.*, **150**, 87-98 (1998).
- [50] I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, J.L.G. Rojas, M.L. Fierro, *Appl. Catal.*, **68**, 217-228 (1991).
- [51] R. Watanabe, Y. Hondo, K. Mukawa, C. Fukuhara, E. Kikuchi, Y. Sekine, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **377**, 74-84 (2013).
- [52] J.L.G. Fierro, *Catal. Rev.*, **34**, 321-336 (1992).
- [53] C. Liu, Z. Zhao, X. Yang, X. Ye, Y. Wu, *Chem. Commun.*, 1019-1020 (1996).
- [54] A.E. Maegli, T. Hisatomi, E.H. Otal, S. Yoon, S. Pokrant, M. Gratzel, A. Weidenkaff, *J. Mater. Chem.*, **22**, 17906-17913 (2012).
- [55] K. Maeda, D. Lu, K. Domen, *ACS Catal.*, **3**, 1026-1033 (2013).
- [56] K. Mori, T. Kamiyama, H. Kobayashi, T. Otomo, K. Nishiyama, M.S.K. Itoh, T. Fukunaga, S. Ikeda, *J. Appl. Cryst.*, **40**, 501-505 (2007).
- [57] S. Morimotoa, K. Kuzushitab, S. Nasu, *J. Mag. Mag. Mater.*, **272**, 127-129 (2004).
- [58] J.C. Grenier, A. Wattiaux, M. Pouchard, P. Hagenmuller, M. Parras, M. Vallet, J.M. Gonzalez-Calbet, M.A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.*, **80**, 6-11 (1989).
- [59] M. Parras, L. Fournes, J.C. Grenier, M. Pouchard, M. Vallet, J.M. González-Calbet, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **88**, 261-268 (1990).
- [60] J.M. Gonzalez-Calbet, M. Parras, M. Vallet-Regi, J.C. Grenier, *J. Solid State Chem.*, **86**, 149-159 (1990).
- [61] M. Parras, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, J.C. Grenier, *J. Solid State Chem.*, **83**, 121-131 (1989).
- [62] M. Parras, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, J.C. Grenier, P. Hagenmuller, J. Rodriguez-Carvajal, *Eur. J. S. S. Inorg. Chem.*, **26**, 299-312 (1989).
- [63] K.W. Kirby, B.A. Wechsler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1841-1847 (1991).
- [64] I. Gil de Muro, L. Lezama, M. Insausti, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **16**, 2948-2954 (2003).
- [65] M.I. Gomez, G. Lucotti, J.A. de Moran, P.J. Aymonino, S. Pagola, P. Stephens, R.E. Carbonio, *J. Solid State Chem.*, **160**, 17-24 (2001).
- [66] N. Hayashi, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Nishi, Y. Watanabe, A. Fujimori, M. Takano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 12547-12550 (2011).
- [67] K. Mori, H. Kamiyama, H. Kobayashi, K. Oikawa, T. Otomo, S. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jap.*, **72(8)**, 2024-2028 (2003).

- [68] I. Gil de Muro, M. Insausti, L. Lezama, T Rojo, *J. Solid State Chem.*, **178**, 1712-1719 (2005).
- [69] J.L. Delattre, A.M. Stacy, T. Siegrist, *J. Solid State Chem.*, **177**, 928-935 (2004).
- [70] A.J. Jacobson, *Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **32**, 1083-1087 (1976).
- [71] I.E. Grey, C. Li, L.M.D. Cranswick, R.S. Roth, T.A. Vanderah, *J. Solid State Chem.*, **135**, 312-321 (1998).
- [72] M.I. Gomez, G. Lucotti, J.A. de Moran, P.J. Aymonino, , S. Pagola, , P.W. Stephens, R.E. Carbonio, *J. Solid State Chem.*, **160**, 17-24 (2001).
- [73] H. Zhao, N. Xu, Y. Cheng, W. Wei, N. Chen, W. Ding, X. Lu, F. Li, *J. Phys. Chem., C*, **114**, 17975-17981 (2010).
- [74] Z. Shao, S.M. Haile, *Nature*, **431**, 170-173 (2004).
- [75] A. Torres-Pardo, F. Krumeich, J.M. González-Calbet, E. García-González, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9843-9849 (2010).
- [76] H. Taguchi, Y. Takeda, F. Kanamaru, M. Shimada, M. Koizumi. *Acta Cryst.*, **B33**, 1298 (1977).
- [77] A.J. Jacobson, J.L. Hutchinson, *J. Solid State Chem.*, **35**, 334-340 (1980).
- [78] K. Boulahya, M. Parras, J.M. González-Calbet, U. Amador, J.L. Martínez, V. Tissen, M. T. Fernández Díez, *Phys. Rev., B*, **71**, 144402 (1-9) (2005).

***II. Síntesis de $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ($0.22 \leq \delta \leq 0.5$)
con tamaño reducido de partícula***

II.A. Introducción

La necesidad de ofertar dispositivos basados en materiales nanoestructurados y nanomateriales ha impulsado el desarrollo de nuevas rutas de síntesis de sólidos inorgánicos. Estos métodos se suelen clasificar en torno a dos grupos de técnicas totalmente opuestas: las llamadas “técnicas descendentes” (*top-down*), en las que se va reduciendo el tamaño de las partículas hasta alcanzar la escala nanométrica, y las llamadas “técnicas ascendentes” (*bottom-up*), en las que a partir de procedimientos químicos se van combinando unidades pequeñas en disolución para dar lugar a compuestos cuyo tamaño se puede controlar con precisión. Los procedimientos por vía húmeda, generalmente llamados de química suave, ofrecen una gran flexibilidad para la manipulación de los componentes de la reacción y son más rentables en tiempo y precio que los métodos físicos descendentes. La multitud de esfuerzos dedicados a la búsqueda de estrategias sintéticas ha permitido establecer las bases para el control del tamaño y forma, fundamentalmente, de nanopartículas metálicas y binarias.

Efectivamente, en los últimos años se ha dedicado particular atención a la síntesis de nanomateriales funcionales que modifican sus propiedades de transporte al disminuir sensiblemente el tamaño de partícula. Es el caso, por ejemplo, de materiales semiconductores basados en nanopartículas de óxidos binarios, tales como TiO_2 , SnO_2 , Ga_2O_3 , etc. [1, 2]. Sin embargo, la obtención de óxidos ternarios a escala nanométrica, sigue siendo un reto no suficientemente alcanzado por la comunidad de químicos inorgánicos que, hasta el momento, solo han explorado determinadas rutas sintéticas.

Entre estas rutas, la más utilizada es el método sol-gel que permite sintetizar nanopartículas, tanto de óxidos binarios (TiO_2 , MnO) [3, 4] como ternarios (BiFeO_3 , BaTiO_3) [5, 6]. A su vez, la síntesis hidrotermal está adquiriendo cada vez mayor protagonismo en la preparación de nanoóxidos mixtos de metales de transición ya que proporciona una amplia gama de condiciones de reacción para diseñar la forma y tamaño del producto final. La facilidad de manejo y las moderadas temperaturas de síntesis hace de este método uno de los más prometedores para la obtención de nanoóxidos ternarios siendo la obtención del óxido BaMnO_3 , uno de los trabajos pioneros en la obtención de perovskitas hexagonales con tamaño de partícula reducida

[7]. De igual forma, el método de precursores moleculares ha permitido la obtención de nanopartículas de SrMnO₃, un politipo del tipo estructural perovskita en el que intercrecen ordenadamente capas cúbicas y hexagonales [8].

El presente apartado se dirige a la búsqueda de métodos de síntesis para la obtención del óxido BaFeO_{3-δ}, que adopta la estructura hexagonal tipo 6H, con tamaño de partícula reducido, con el fin de estudiar cómo afecta el tamaño de partícula a sus propiedades funcionales y, en particular, estudiar sus potenciales aplicaciones en catálisis heterogénea ensayando su comportamiento en la reacción de oxidación catalítica de CO. Para reducir en lo posible el tamaño de partícula, se ha intentado preparar el material BaFeO_{3-δ} ($0.22 \leq \delta \leq 0.5$), con una gama de métodos de química suave que requieren tratamientos a temperaturas relativamente moderadas y tiempos de reacción cortos, factores ambos necesarios para minimizar la agregación de las partículas sintetizadas. El principal reto en este caso ha consistido en evitar la precipitación de óxidos de Ba y Fe por separado, así como la formación de BaCO₃. Se describen a continuación los resultados más destacados que se han obtenido utilizando los citados métodos de química suave.

II.B. Proceso sol-gel

Uno de los métodos más ampliamente empleados en la síntesis de nanopartículas es el sol-gel [9, 10], conocido también como método *Pechini* modificado, [11] que tiene la capacidad de formar una red –Metal–O–Metal– a bajas temperaturas. De hecho, la posibilidad de diseñar materiales puros de buena homogeneidad y cristalinidad es uno de los aspectos más importantes que ofrece este proceso. Las reacciones químicas involucradas son la hidrólisis y la policondensación, que se producen simultáneamente.

Como precursores de este proceso se emplean alcóxidos metálicos M(OR)_n, susceptibles de producir dichas reacciones de hidrólisis y policondensación en presencia de un disolvente común (normalmente alcohol). El resultado final de las reacciones es una dispersión coloidal de partículas que forman una red tridimensional de los iones metálicos correspondientes. El paso por la policondensación ofrece una

alta homogeneidad de las especies presentes en la reacción requiriendo, por lo tanto, poca energía para activar la formación del óxido mixto deseado.

Son muchos los óxidos derivados del tipo estructural perovskita que se han preparado por este procedimiento, tales como LaMO₃ (M= Mn, Co, Fe), con tamaño de partícula en un margen de 20-50 nm. Se ha observado que estos materiales presentan un excelente comportamiento catalítico respecto a la oxidación de NO, lo que se debe a la estabilización de superficies específicas moderadas cuando se siguen este tipo de rutas sintéticas [12]. Otro ejemplo representativo de los buenos resultados que ofrece este método lo constituye la obtención de SmFeO₃ con una superficie específica de 21 m²·g⁻¹ y buena actividad respecto a la oxidación catalítica de CH₄ [13].

En nuestro caso, con objeto de obtener BaFeO_{3-δ}, se utilizaron como reactivos de partida Ba(NO₃)₂ (Merck, 99 %), Fe(NO₃)₃·9H₂O (Acros, 99 %), ácido cítrico (AC) (Sigma Aldrich, 99.5 %), y etilenglicol (EG) (Sigma Aldrich, 99.8 %). El ácido cítrico forma complejos con los iones metálicos, dando lugar a un proceso de policondensación al calentarse con un polihidroxialcohol, como el etilenglicol. De este modo, se obtiene una red tridimensional que contiene los cationes metálicos deseados, distribuidos en la resina de un modo homogéneo. Una de las ventajas de este método se presenta en la disminución de tiempos y temperaturas de calcinación. La figura II.1 muestra un esquema representativo del proceso de síntesis seguido en este trabajo.

En una reacción tipo se disuelven cantidades estequiométricas (10 mmol) de Ba(NO₃)₂ y Fe(NO₃)₃·9H₂O en 100 mL de agua destilada. La mezcla se calienta con agitación a 50 °C hasta conseguir la disolución total de los reactivos. A continuación, se añade ácido cítrico (20 mmol) y etilenglicol (400 mmol) y se agita durante 2 h, dando lugar a una disolución, denominada sol. Esta disolución se calienta a 120-130 °C para eliminar el disolvente, con lo que aumenta su viscosidad, dando lugar al gel. El gel se seca por calefacción hasta la formación de un sólido, que se pre-calcina a 350 °C durante 22 h con el fin de eliminar la materia orgánica. El sólido así obtenido se muele en mortero de ágata facilitando su homogeneización y se somete a una serie de tratamientos térmicos en horno y corriente de aire a diferentes temperaturas y se caracteriza, tal como se discute en el capítulo IV.

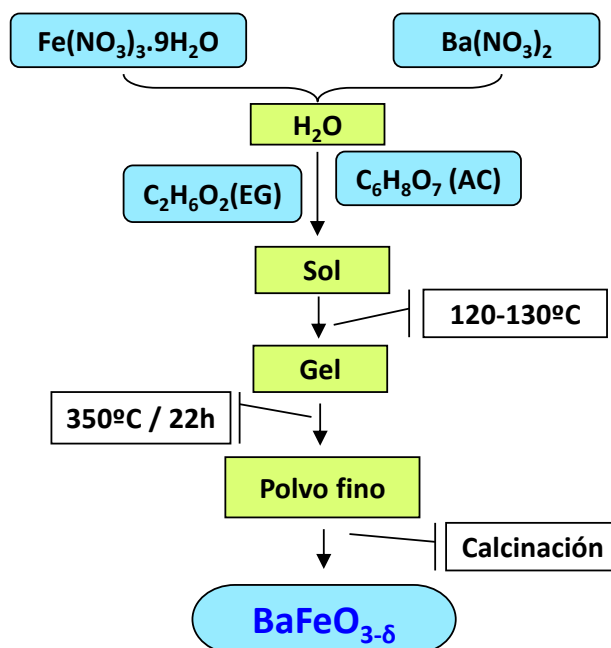


Figura II.1. Esquema del proceso sol-gel seguido para la síntesis de $\text{BaFeO}_{3-\delta}$.

II.C. Método de precursores moleculares

Este método se basa en la preparación de complejos formados por iones metálicos y ligandos orgánicos cuya descomposición térmica dé lugar al óxido buscado [14]. Un aspecto sintético especialmente delicado cuando se desean obtener óxidos mixtos es conseguir que las nanopartículas formadas tengan gran pureza química, homogeneidad estructural y uniformidad morfológica. Estos requisitos sólo se alcanzan cuando los elementos se encuentran distribuidos a nivel molecular. La obtención de moléculas que contienen todos los elementos en la proporción correspondiente al material final, lo que se conoce como precursores unimoleculares (single-source precursor, SSP), permite satisfacer los requisitos anteriores.

Un ejemplo muy interesante lo constituye la síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 , altamente cristalinas (5-6 nm), por descomposición térmica de diferentes precursores. Cuando se utiliza el precursor unimolecular (SSP) $[\text{CoFe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$, que contiene los dos metales en la relación adecuada, se obtienen nanopartículas de la ferrita uniformemente dispersadas. Por el contrario, la descomposición de una mezcla estequiométrica de precursores metálicos individuales (multi-source precursor, MSP) da lugar a una distribución bimodal (figura II.2) [15].

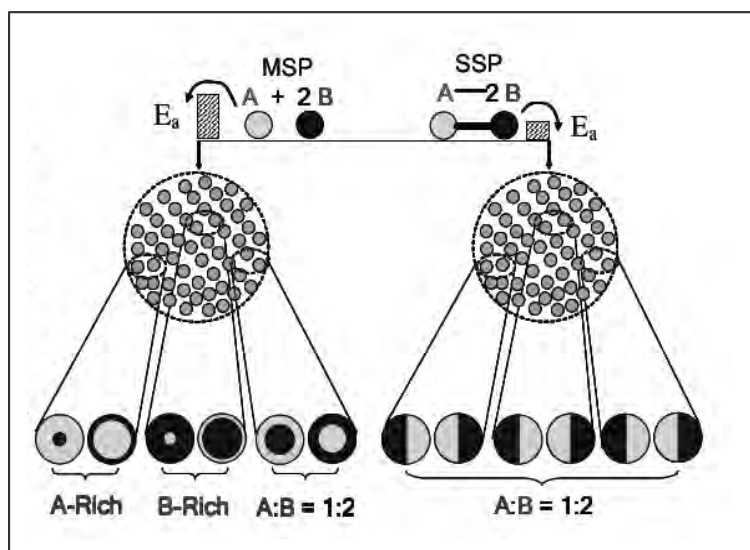


Figura 11.2. Esquema descriptivo de un método de síntesis usando precursores individuales (MSP) y otro unimolecular (SSP).

Diferentes ejemplos de materiales que adoptan la estructura perovskita y han sido preparados por este proceso se encuentran en el sistema $\text{SrMO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), obtenidos mediante la descomposición térmica en aire del precursor metal-orgánico $[\text{SrM}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_7]$, usando condiciones muy suaves. De este modo, se han podido sintetizar los óxidos mixtos $\text{SrFeO}_{2.86}$, $\text{SrMnO}_{2.95}$ y $\text{SrCoO}_{2.56}$, a temperaturas inferiores a 700°C , con tamaños de partícula moderados y alta homogeneidad [16].

Cabe señalar que los ligandos que forman el precursor molecular juegan un papel crucial tanto en la morfología como en el tamaño de partícula del material a preparar. A título de ejemplo, la sustitución del ligando malonato ($\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$) por ácido etilendiaminotetraacético (H_4edta) permite obtener el precursor $[\text{SrMn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$, cuya descomposición a SrMnO_3 reduce los tamaños promedio de partículas hasta 70 nm , lo que se traduce en una fuerte influencia del tamaño en las propiedades magnéticas del material [8].

En este trabajo, se han sintetizado dos complejos heterometálicos diferentes con relación estequiométrica $\text{Ba}:\text{Fe} = 1:1$, como precursores en la síntesis de $\text{BaFeO}_{3-\delta}$; en el primer caso, se ha utilizado el ácido etilendiaminotetraacético como ligando, mientras que en el segundo caso se ha obtenido el derivado con ácido malónico. Los dos procesos de síntesis realizados en este apartado se han llevado a cabo en un recipiente

conectado con una línea de vacío/gas (línea de Schlenk) trabajando bajo atmósfera inerte para evitar la oxidación del Fe(II) (figura II.3).

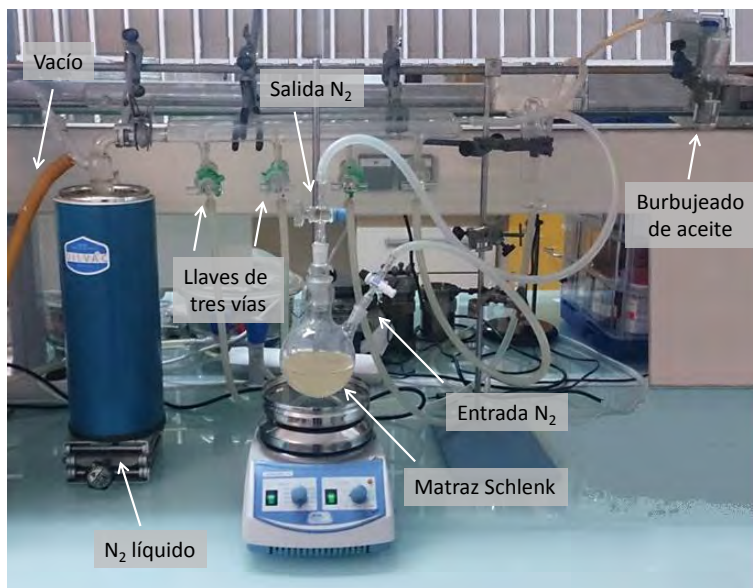


Figura II.3. Línea de vacío/gas utilizada para la preparación de los precursores moleculares.

II.C.1. Precursor $[\text{BaFe}(\text{H}_2\text{edta})_2(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$

La síntesis se lleva a cabo disolviendo 2.386 g (11.9 mmol) de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de agua destilada y sobre esta disolución, se añaden 3.504 g (11.9 mmol) de H_4edta y se agita hasta completa disolución. Se añade a continuación, 3.786 g (11.9 mmol) de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. La mezcla se agita continuamente bajo flujo de N_2 hasta la formación de un precipitado de color blanco, que se filtra y se seca a vacío. Este proceso de síntesis se representa esquemáticamente en la figura II.4. La descomposición térmica del precursor así formado se lleva a cabo en dos etapas. En primer lugar, se calcina a 350 °C durante 16 h y, posteriormente, se realiza una serie de tratamientos térmicos en aire a partir de 600 °C durante 24 h tal como se discute en el capítulo IV.

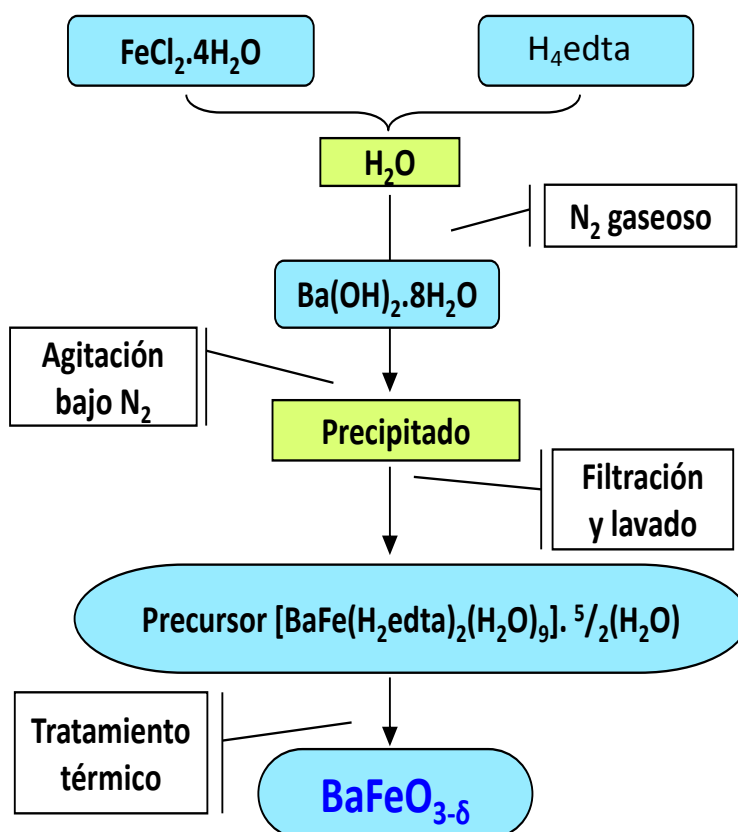


Figura II.4. Representación esquemática de la ruta de preparación de $BaFeO_{3-\delta}$ a partir del precursor $[BaFe(H_2edta)_2(H_2O)_9] \cdot \frac{5}{2}H_2O$.

II.C.2. Precursor $[BaFe(C_3H_2O_4)_2(H_2O)_4]$

La síntesis se lleva a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura [17]. Se prepara una disolución acuosa de malonato disódico a partir de 0.260 g (2.5 mmol) de ácido malónico, que se neutralizan con 0.265 g (2.5 mmol) de Na_2CO_3 . Sobre esta disolución se añaden 0.199 g (1 mmol) de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ previamente disuelto en agua desoxigenada. La mezcla se agita constantemente durante 30 min, tras lo cual se añaden 0.244 g (1 mmol) de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Inmediatamente empieza a precipitar un sólido blanco. Tras dos horas de agitación bajo corriente de nitrógeno, el sólido blanco que ha aparecido se filtra y se lava con $EtOH/H_2O$ y, a continuación, con dietiléter (figura II.5).

Como en el caso anterior, el precursor obtenido se calcina a 350 °C, tras lo cual se somete a una serie de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos de calentamiento que se detallan en el capítulo IV.

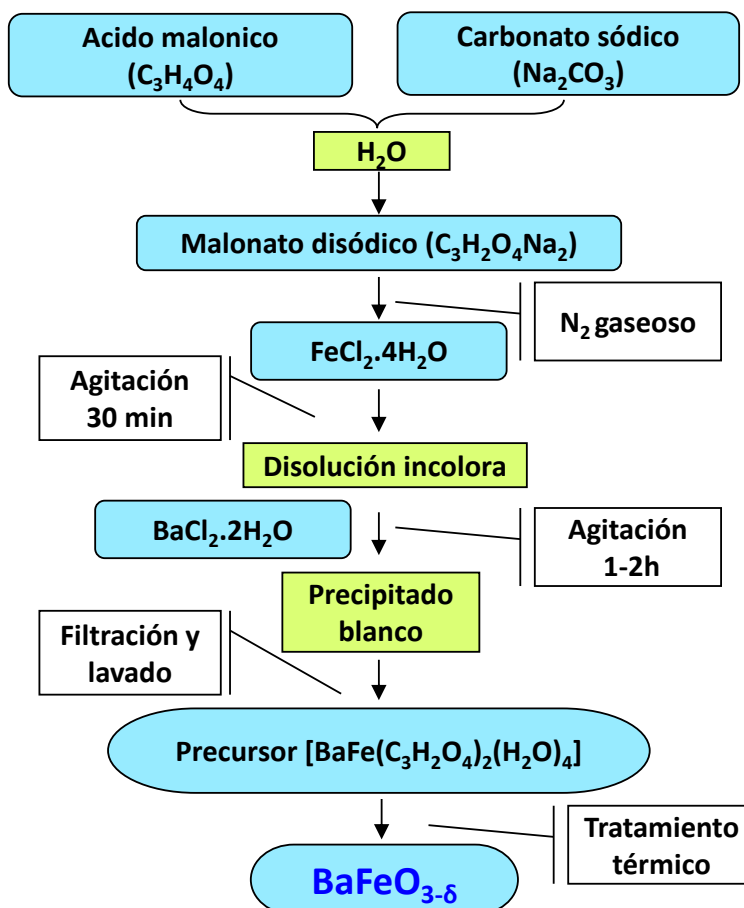


Figura II.5. Esquema del proceso de síntesis del precursor $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

II.D. Método hidrotermal

La síntesis hidrotermal consiste en el calentamiento en un recipiente cerrado, en condiciones autógenas, de una disolución de los reactivos objeto de estudio. Este método se utiliza ampliamente en la preparación de nanocristales de óxidos binarios de metales de transición, dado que la variada gama de condiciones de reacción (temperatura, naturaleza del disolvente, precursor, concentración, tiempo de reacción, etc.) permite regular la composición, la forma y el tamaño de los productos finales, [16] y da lugar a reacciones que no se producirían en condiciones convencionales [18]. Aunque menos utilizado, este método ha permitido sintetizar óxidos mixtos con tamaño nanométrico de partícula, como el citado caso del óxido 2H-BaMnO_3 , obtenido con tamaños de unos 70 nm a solo 200 °C por reacción de sales de bario y manganeso en disolución concentrada de KOH y en presencia de KMnO_4 , que actúa como oxidante [7].

La capacidad reductora del disolvente es uno de los factores determinantes en la naturaleza del producto obtenido, como es el caso de la perovskita BiFeO_3 , que forma nanopartículas de morfología cúbica cuando se realiza la reacción en acetona [19], pero da lugar a partículas de morfología esférica cuando se utiliza urea [20]. Conviene destacar, sin embargo, que el mayor inconveniente de los métodos hidrotermales es el elevado número de factores que deben ser regulados y la dificultad de conocer los valores de las variables termodinámicas en el proceso, debido a que la reacción tiene lugar en un sistema cerrado y hermético.

Se describen, a continuación, los procesos seguidos en el presente trabajo en el sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$. Los autoclaves utilizados son de acero inoxidable dotados de un termopar Iconel y recipientes de teflón con manómetro externo, que permite leer la presión en el interior del recipiente (figura II.6). Estos autoclaves permiten una temperatura máxima de 250 °C y una presión máxima de 200 bar.

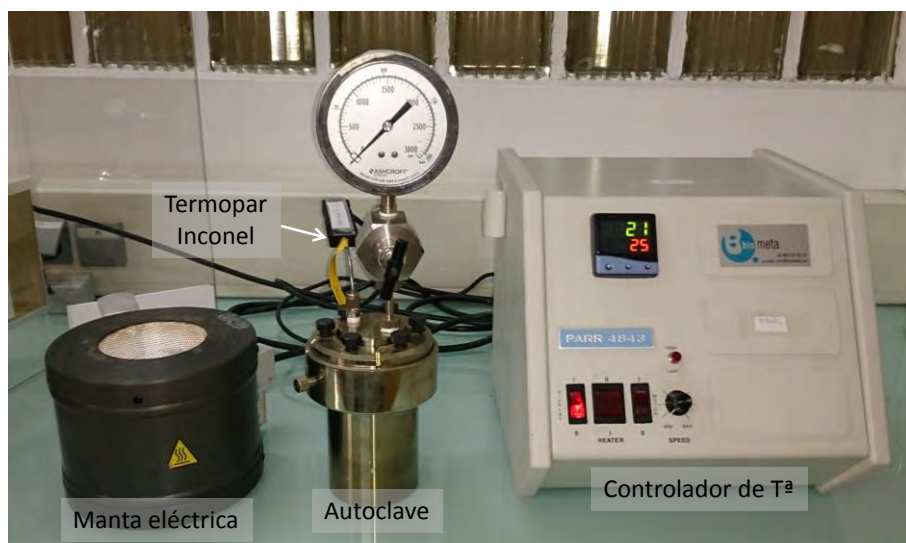


Figura II.6. Imagen del autoclave utilizado en la síntesis hidrotermal.

La síntesis se llevó a cabo mezclando las sales (nitrato o cloruro) de hierro y bario en cantidades estequiométricas, en unos 180 mL (volumen de llenado del autoclave 85 %) de disolución acuosa de hidróxido de potasio (KOH), agitando hasta completa disolución. Esta disolución se transfiere a un recipiente de teflón de 220 mL de capacidad y se coloca en el autoclave. Se calienta a 200 °C variando los tiempos de reacción, entre 6 horas y 8 días, y las concentraciones de KOH, entre 4 y 20 M. En

ningún caso, el producto de reacción ha sido la perovskita buscada, sino que se han obtenido mezclas de óxidos mixtos tales como BaFe_2O_4 o $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, acompañados de la formación de BaCO_3 , éste último asociado con la absorción de CO_2 atmosférico.

Como alternativa a este proceso hidrotermal se ha llevado a cabo la descomposición solvotermal de una mezcla de acetilacetatos de bario y hierro(III) en alcohol bencílico como disolvente, añadiendo oleilamina como agente estabilizante (figura II.7). Para ello, se mezclan 3.532 g (10 mmol) de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ con 3.356 g (10 mmol) de $\text{Ba}(\text{acac})_2$, en 200 mL de una disolución formada por, aproximadamente, 85 % en volumen de alcohol bencílico y 15 % de oleilamina. La mezcla se agita durante 30 min y la disolución de color rojo obtenida se trasvasa a un recipiente de teflón y se introduce en un autoclave donde se calienta a 220 °C durante 24 horas. El resultado, en este caso, fue un sólido negro, que se separa por centrifugación y se identifica como una mezcla de Fe_3O_4 y BaCO_3 .

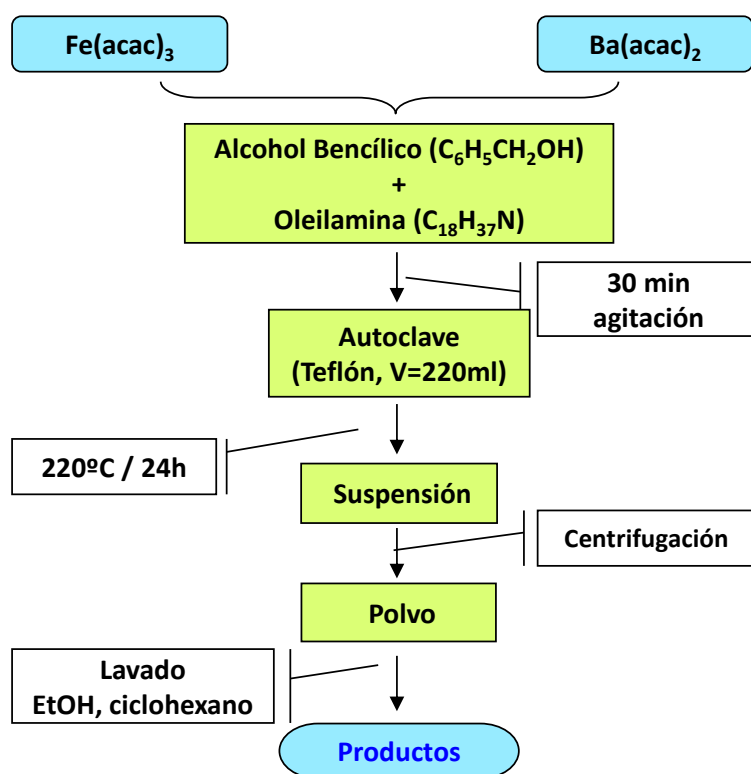


Figura II.7. Esquema representativo del proceso de síntesis solvotermal a partir de acetilacetatos.

II.E. Molienda mecánica

Debido a las interesantes propiedades físico-químicas que presentan los materiales nano-estructurados, y como siguiente paso en la obtención de tamaños de partícula nanométrico, nos propusimos la disminución del tamaño de partícula de un óxido de composición $\text{BaFeO}_{2.78}$ mediante molienda mecánica en un molino de bolas de alta energía Modelo Retsch Pm 100. La molienda mecánica es un proceso mediante el cual las partículas que se depositan en el interior del molino se rompen y se sueldan sucesivamente al producirse los impactos con las bolas, con el objetivo de reducir el tamaño de la partícula o cambiar su forma obteniendo una microestructura fina y controlada de polvos metálicos, compuestos y cerámicos. Por otro lado, las propiedades finales de los materiales preparados o modificados por esta técnica dependen del tipo de molino empleado, de la relación masa de polvo/bolas, diámetro de las bolas, etc. [21]. De hecho, una manera de preparar un polvo metálico fino consiste en usar la molienda mecánica que permite bajar el tamaño de partícula partiendo de un polvo grueso [22]. En este trabajo el procedimiento de molienda mecánica se desarrolló a partir de 1.5 g de muestra de composición $\text{BaFeO}_{2.78}$, previamente preparada por el método sol-gel, en un contenedor de ágata de 7 cm³ de capacidad junto con bolas del mismo material de 10 mm de diámetro. El tiempo de molienda fue de 1 a 7 horas a temperatura ambiente, en atmósfera de aire, con una relación masa de bolas:polvo de 5:1 y una velocidad de molienda de 500 rpm.

El proceso de reducción del tamaño de partícula se basa, fundamentalmente, en la relación que existe entre el tiempo de molienda y la reducción de tamaño de la partícula. En este proceso se genera gran cantidad de calor, que puede ser debido a los choques de las bolas entre sí y con las paredes del recipiente. La rotación del molino genera una fuerza centrífuga que mueve las bolas con una gran velocidad haciéndolas colisionar entre sí provocando rupturas de los granos en partículas de menor tamaño, como se aprecia en el dibujo explicativo de la figura II.8.

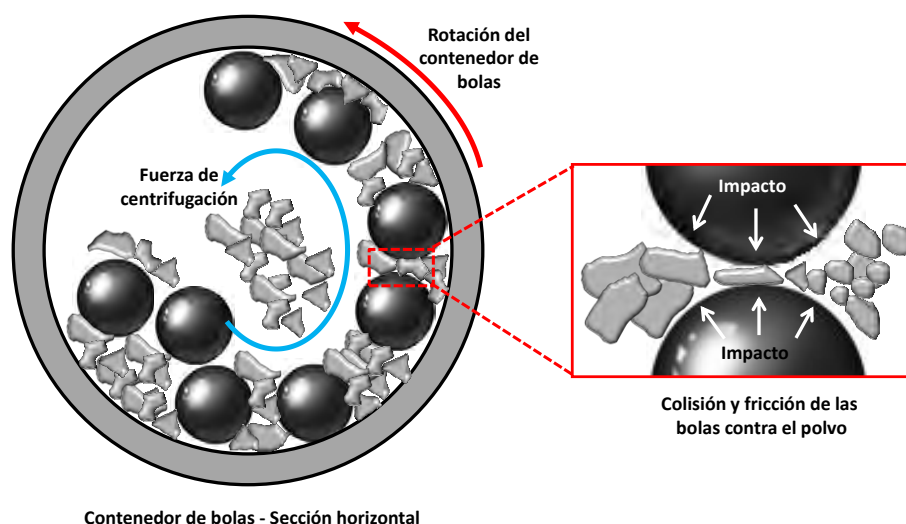


Figura II.8. Esquema del proceso de colisiones en el interior del contenedor del molino de bolas.

II.F. Análisis comparativo de las rutas sintéticas empleadas

Del conjunto de métodos de síntesis empleados, cabe señalar que se ha conseguido preparar el material $\text{BaFeO}_{2.78}$ monofásico con buena cristalinidad mediante el proceso sol-gel, cuya caracterización por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión ponen de manifiesto la presencia de un material homogéneo correspondiente al politipo 6H [23] y de tamaño de partícula de alrededor de 250 nm, tal y como se detalla en el capítulo IV.

Por otro lado, el método de precursores moleculares, nos ha permitido preparar muestras de $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, en forma de partículas cristalinas homogéneas de tamaño en torno a los 150 nm. Sin embargo, las fases obtenidas por este método no son puras, presentando pequeñas cantidades de BaCO_3 , cuando el precursor es el derivado de malonato, e impurezas de BaFe_2O_4 y BaCO_3 , en la descomposición del derivado de edta. En definitiva, aunque el uso de precursores moleculares disminuye en mayor grado el tamaño de partícula, la presencia de impurezas, especialmente BaCO_3 , aparece como un mayor inconveniente en el proceso de síntesis. Además, la elevada estabilidad de BaCO_3 hace que sean necesarios tratamientos a temperaturas elevadas, superiores a 700 °C, para su descomposición, lo que da lugar a la sinterización de las partículas obtenidas y, por tanto, mayores tamaños de grano [24]. Asimismo, el gran

tamaño del catión bario requiere unas condiciones de síntesis muy estrictas para su completa incorporación a la red cristalina de la perovskita.

En el caso del método de molienda mecánica los procesos de fracturas provocados por las colisiones de los granos con las bolas conducen a la destrucción del armazón exterior de las partículas que forman el material, provocando la pérdida de cristalinidad de las mismas, lo que conduce al bloqueo de los poros y, en consecuencia, reduce su actividad efectiva, a pesar de disminuir el tamaño promedio de las partículas obtenidas [25].

En función de estos resultados la caracterización sistemática de las muestras de BaFeO_{3-δ} se ha llevado a cabo a partir de la muestra sintetizada por el método sol-gel, debido a que es la ruta que permite conseguir la fase deseada con buena pureza y tamaño aceptable (250 nm) para su aplicación como catalizador.

Bibliografía

- [1] G.C. Vásquez, M.A. Peche-Herrero, D. Maestre, A. Gianoncelli, J. Ramírez-Castellanos, A. Cremades, J.M. González-Calbet, J. Piqueras, *J. Phys. Chem. C* **119**, 11965-11974 (2015).
- [2] I. Lopez, A.D. Utrilla, E. Nogales, B. Méndez, J. Piqueras, A. Peche, J. Ramírez-Castellanos, J. M. Gonzalez-Calbet, *J. Phys. Chem. C* **116**, 3935-3943 (2012).
- [3] G. Garnweitner, M. Antonietti, M. Niederberger, *Chem. Commun.* 397-399 (2005).
- [4] D. Zitoun, N. Pinna, N. Frolet, C. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15034-15035 (2005).
- [5] F. Huang, Z. Wang, X. Lu, J. Zhang, K. Min, W. Lin, R. Ti, T. Ting Xu, J. He, C. Yue, J. Zhu, *Scientific Reports* **3**, 2907(1-7) (2013).
- [6] G. Garnweitner, M. Niederberger, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 1801-1808 (2006).
- [7] A. Querejeta, A. Varela, M. Parras, F. del Monte, M. García-Hernández, J.M. González Calbet, *Chem. Mater.* **21**, 1898-1905 (2009).
- [8] I.N. González-Jiménez, A. Torres-Pardo, A.E. Sánchez-Peláez, A. Gutiérrez, M. García-Hernández, J.M. González-Calbet, M. Parras, Á. Varela, *Chem. Mater.* **26**, 2256-2265 (2014).

- [9] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. S. S. Chem.* **18**, 259-341 (1988).
- [10] J. Brinker, W. Scherer George, C. Brinker Jeffrey, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, 1 edition Academic Press, New York (1990).
- [11] Pechini MP US Patent No.3.330.697 (1967).
- [12] J. Chen, M. Shen, X. Wang, J. Wang, Y. Su, Z. Zhao, *Catal. Comm.* **37**, 105-108 (2013).
- [13] V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.K. Lavados, *React. Kinet. Catal. Lett.* **72**, 49 (2001).
- [14] C.N.R. Rao, *Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley, New York (1994).
- [15] S. Mathur, C. Cavelius, K. Moh, H. Shen, J. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635**, 898-902 (2009).
- [16] I. Gil de Muro, M. Insausti, L. Lezama, J.L. Pizarro, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **6**, 935-943 (1999).
- [17] I. Gil de Muro, L. Lezama, M. Insausti, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **16**, 2948-2954 (2003).
- [18] A.Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **24**, 1026-1040 (1985).
- [19] Z. Chen, W Jin, *J. Mater Sci: Mater. Electron.* **25**, 4039-4045 (2014).
- [20] J. Wei, C. Zhang, Z. Xu, *Mater. Res. Bull.* **47**, 3513-3517 (2012).
- [21] J.M. Torralba, L.F. Pacheco, N. García-Rodríguez, M. Campos. *Adv. Powder Techn.* **24**, 813-817 (2013).
- [22] J.S. Benjamin, *Scientific American* **234**, 40-49 (1976).
- [23] M. Parras, M. Vallet-Regi, J.M. González-Calbet, J.C. Grenier, *J. Solid State Chem.* **83**, 121-131 (1989).
- [24] H. Lin, R. Chiang, C. Kuo, C. Chang, *J. Non-Crystalline S.* **353**, 1188-1194 (2007).
- [25] T. Wakahara, K. Sato, S. Inagaki, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, Y. Kubota, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2(10)**, 2715-2718 (2010).

III. Técnicas Experimentales

III.A. Técnicas de caracterización composicional

III.A.1. *Análisis Termogravimétrico*

El análisis termogravimétrico se ha utilizado para determinar el contenido de oxígeno de las muestras a partir de la pérdida de peso que se produce, durante el proceso de reducción de las mismas, cuando se calientan en presencia de H_2 . Para ello, se ha utilizado un equipo experimental constituido por una balanza Cahn D-200, con salida digital controlada por un horno vertical, un sistema de vacío y un sistema de introducción de mezcla de gases. Esta electrobalanza permite determinar el contenido de oxígeno en un intervalo de $\pm 5 \times 10^{-3}$, respecto a la estequiometría, en una muestra de, aproximadamente, 100 mg de masa. La reducción se lleva a cabo calentando hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$, a una velocidad de $6\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, en una atmósfera de 200 mbar H_2 /300 mbar He. Los crisoles utilizados como portamuestras son de platino. En el análisis, se mide de forma continua la pérdida de masa que sufren los materiales en el proceso de reducción. Tanto la masa inicial como la masa final se han medido en idénticas condiciones: $25\text{ }^\circ\text{C}$ y 500 mbar de He. Los productos finales de reducción se identifican por difracción de rayos X.

III.A.2. *Análisis volumétrico*

El análisis volumétrico permite determinar la composición aniónica de los materiales, determinando cuantitativamente el estado de oxidación medio del hierro por un método de valoración *redox*. Para ello, las muestras se disuelven en HCl (6 M) con un exceso de sal de Mohr. Los iones Fe(II) reaccionan con los iones Fe(IV) presentes en la muestra, para formar Fe(III). La cantidad de Fe(II) restante se determina por valoración con una disolución de $K_2Cr_2O_7$.

III.A.3. *Análisis elemental*

El contenido de C, H, N de las muestras analizadas se ha realizado mediante métodos estándar de microanálisis elemental en el Servicio de Microanálisis Elemental de la Universidad Complutense de Madrid, utilizando un analizador LECO CHNS-932.

III.B. Técnicas de caracterización morfológica

III.B.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio por microscopía electrónica de barrido se ha realizado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) de la Universidad Complutense de Madrid en un microscopio de emisión de campo *JEOL JSM-6335F* (figura III.1) con potencial de aceleración de 15 kV y resolución de 1.5 nm. También se ha utilizado un microscopio JSM-8600 dotado de una microsonda. Las muestras se preparan adhiriendo una capa de cinta de carbono sobre un soporte que se sitúa en el portamuestras. A continuación, se dispersa la muestra en seco sobre la cinta con la ayuda de una pipeta Pasteur. Por último, como las muestras no son conductoras, se metaliza la muestra con oro en una metalizadora *EMITECH K550X* durante 90 segundos.



Figura III.1. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6335F

III.C. Técnicas de caracterización estructural

III.C.1. Técnicas difractométricas

Difracción de rayos X de polvo (DRX)

Las muestras obtenidas se han caracterizado por difracción de rayos X en el Servicio de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid. Para las medidas de rutina se ha empleado el difractómetro X' PERT-MPD vs. 3.9D con unas condiciones de medida de 45 kV de tensión y 40 mA de intensidad. Los difractogramas

se recogieron para valores de 2θ entre 10 y 80°, con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de recogida de 1 s por paso.

La caracterización estructural final de las muestras se ha realizado utilizando un difractómetro multipropósito PANalytical X'Pert PRO ALPHA1 (figura III.2), con radiación $K_{\alpha 1}+K_{\alpha 2}$ o $K_{\alpha 1}$, equipado con un monocromador primario de Ge, de geometría curva, para eliminar la contribución de K_{β} , siendo la radiación empleada $\text{Cu}(K_{\alpha})$ ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$) y un detector rápido X'Celerator. Las condiciones de medida fueron de 45 kV de tensión e intensidad 40 mA. Los difractogramas se han recogido para valores de 2θ entre 10 y 110°, con un tamaño de paso de 0.0167°. Este tipo de medidas permite obtener datos de difracción con una estadística adecuada para el análisis estructural mediante el Método de Rietveld [1].



Figura III. 2. Difractómetro Multi-Propósito Panalytical X'Pert PROALPHA1 con cámara de alta temperatura Antón Paar HTK2000

El estudio por DRX a alta temperatura se ha efectuado utilizando un difractómetro Multi-Propósito PANalytical modelo X'Pert PRO MPD en configuración th-th con cámara de alta temperatura Antón Paar HTK2000 utilizando portamuestras de platino. Los difractogramas se recogieron para valores de 2θ entre 10 y 120°, con un tamaño de paso de 0.0167°. La radiación empleada fue $\text{Cu}(K_{\alpha})$ ($\lambda= 1.5418 \text{ \AA}$).

Para el refinamiento de los datos de rayos X se ha utilizado el método Rietveld mediante el programa de cálculo FULLPROF [2].

Difracción de Electrones de Área Seleccionada (SAED) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HREM)

La caracterización microestructural de los materiales se ha realizado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) de la Universidad Complutense de Madrid. La preparación de las muestras se realiza moliendo manualmente una pequeña cantidad de las mismas en un mortero de ágata y dispersándolas en tetracloruro de carbono (CCl_4) mediante un equipo de ultrasonido. Unas gotas de dicha dispersión se depositan sobre una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro recubierta de una película de polivinil-formal sobre la que se ha depositado previamente una película de carbono.

El estudio de los materiales mediante **difracción de electrones de área seleccionada (SAED)** se ha llevado a cabo en dos equipos distintos:

- Microscopio electrónico JEOL 2000FX (figura III.3) con un voltaje de aceleración de 200 kV y resolución entre puntos de 0.31 nm y de 0.22 nm entre líneas. Los experimentos en este microscopio se llevaron a cabo usando un portamuestras goniométrico de doble inclinación que permite giros de ($\pm 45^\circ$) en ambas direcciones y un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X LINK ISIS 300.

- Microscopio electrónico JEOL JEM 2100 (figura III.3) con cañón de electrones termoiónico de LaB_6 , potencial voltaje de aceleración de los electrones de 200 kV y resolución entre puntos de 0.25 nm. Los experimentos en este microscopio se llevaron a cabo usando un portamuestras de doble inclinación ($\pm 30^\circ$) y un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X Oxford Inca.

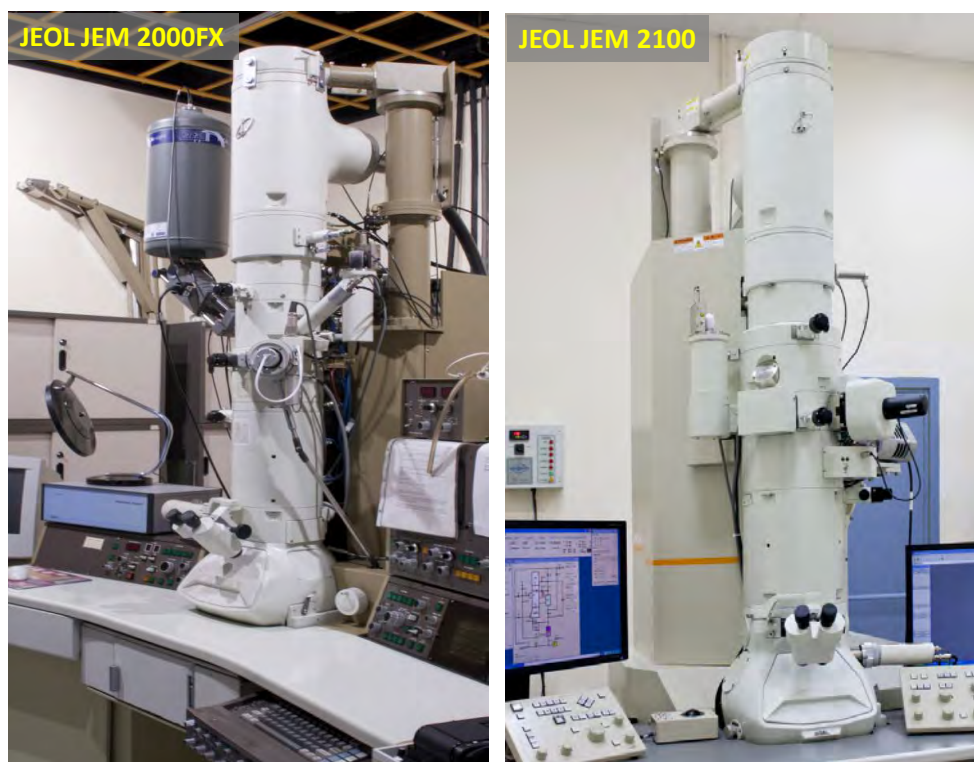


Figura III.3. Microscopios Electrónicos de Transmisión JEOL JEM 2000FX y JEOL JEM 2100

La **microscopía electrónica de transmisión de alta resolución** se ha realizado en un microscopio de emisión de campo tipo Schottky JEOL JEM-3000FEG (figura III.4.), con tensión de aceleración de 300 kV, resolución máxima entre puntos de 0.17 nm en modo TEM y 0.14 nm en modo STEM. Los experimentos se llevaron a cabo usando un portamuestras de doble inclinación ($\pm 25^\circ$). En modo STEM se utilizó un detector de campo oscuro y altos ángulos (High Angle Annular Dark Field-HAADF-) para la adquisición de imágenes de contraste Z. Este microscopio está equipado con un espectrómetro ENFINA de pérdida de energía de los electrones (Electron Energy Loss Spectroscopy-EELS) con una resolución de energía de 1.3 eV.

El **estudio de los materiales con resolución atómica** se llevó a cabo en un microscopio JEOL JEM-ARM200cF (figura III.4) con aberración corregida en la lente condensadora y cañón de cátodo frío. Los experimentos se llevaron a cabo a voltajes de aceleración de 200 kV con una resolución espacial en modo STEM de 0.08 nm en un portamuestras de doble inclinación ($\pm 25^\circ$). En modo TEM, la resolución espacial es de 0.2 nm. En modo STEM, las imágenes HAADF y las imágenes anulares de alto ángulo (Annular Bright Field-ABF) se adquirieron empleando detectores anulares con

semiángulos de colección de 90-240 mrad y 11-24 mrad, respectivamente. Este microscopio está equipado con un espectrómetro EELS GIF-Quantum con una resolución en energía de hasta 0.4 eV a 200 kV con función de Dual-EELS y un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X Oxford Instruments.



Figura III.4. Microscopios Electrónicos de Transmisión JEOL JEM-3000FEG y JEOL JEM-ARM200cF

El procesamiento de las imágenes experimentales se ha realizado con el software Digital Micrograph diseñado por Gatan, con el que se han obtenido las transformadas de Fourier (FFT: Fast Fourier Transform) de las imágenes experimentales, así como el filtrado y eliminación de ruido de las mismas, mediante la selección de los máximos de difracción de la FFT y la posterior realización de la transformada de Fourier inversa (IFFT). La interpretación de las imágenes de alta resolución se ha realizado con ayuda de imágenes simuladas a partir de un determinado modelo estructural, utilizando el programa Mac Tempas (Mac TEM processing and simulation), desarrollado sobre la base de la versión original del SHRLI (Simulated High Resolution Lattice Image) [3].

El programa calcula una serie de imágenes teóricas para unos valores determinados de espesor y foco a partir de una serie de parámetros referentes a la muestra (naturaleza, espesor y orientación) y al microscopio (coeficientes de aberración cromática y esférica, longitud de onda, variación de las condiciones de focalización y radio de apertura del objetivo).

III.C.2. Técnicas espectroscópicas

Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

Cuando el haz de electrones incidente tiene la suficiente energía para interaccionar con un electrón de las capas internas de la muestra que se está analizando, se puede provocar la promoción de un electrón desde un orbital interno a la banda de conducción, creándose una vacante. Tras este proceso de excitación primario, otro electrón que se encuentra en un nivel de energía superior podría ocupar dicha vacante y, como consecuencia, se generaría un fotón con una energía asociada característica, en el rango de los rayos X. En el espectrómetro el conjunto de fotones en cada canal de energía origina un espectro EDS, del cual se puede extraer la composición química del material analizado. En un espectro EDS, las intensidades de los máximos que se superponen sobre un fondo continuo son proporcionales a las concentraciones de los elementos presentes en la muestra. Por lo tanto, analizando de forma adecuada estos máximos, se puede realizar un análisis cuantitativo de la muestra.

La composición catiónica media de las muestras ha sido determinada por análisis de microsonda mediante un espectrómetro de rayos X de dispersión de longitudes de onda (wavelength-dispersive spectrometer, WDS) modelo "Super Probe" JEOL 8900M con cinco espectrómetros (cinco canales) de dispersión de longitud de onda, aplicando un voltaje de 20 kV y una corriente de 50 μ A sobre un diámetro de 5-10 μ m de la muestra.

Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones (EELS)

La espectroscopia EELS estudia directamente el proceso primario de excitación de los electrones en un sólido, proceso que lleva asociado la pérdida de energía del electrón incidente que ha producido dicha excitación. En el sólido, los electrones en las capas internas del átomo pueden ser promocionados a niveles de energía no ocupados, por encima del nivel de Fermi, cuando reciben una energía igual o superior a su energía de enlace. El haz transmitido se dirige a un espectrómetro donde se separan los electrones en función de su energía cinética mediante un prisma magnético dando lugar a un espectro de pérdida de energía de los electrones. Este espectro refleja la intensidad de los electrones dispersados en función de la disminución de energía cinética de los electrones incidentes. Los espectros EELS permiten obtener información sobre la estructura electrónica y cristalográfica de un material, como su composición química, el estado de oxidación de los elementos presentes, el entorno cristalino o el espesor de la muestra.

El estudio de las muestras por EELS se realizó en un microscopio electrónico JEOL JEM-3000F utilizando un espectrómetro ENFINA y en un microscopio JEOL JEM-ARM200F de emisión de cátodo frío con corrector de la aberración esférica en la lente condensadora (densidad de emisión de corriente $\sim 1.4 \times 10^{-9}$ A, tamaño de sonda ~ 0.08 nm) acoplado a un espectrómetro GIF-Quantum. El tratamiento de los espectros EELS individuales se ha realizado con el software Digital Micrograph diseñado por Gatan. El procesamiento del conjunto de espectros para la obtención de mapas químicos se llevó a cabo mediante el Análisis de Componentes Principales (Principal Component Analysis-PCA).

III.D. Técnicas de caracterización superficial

III.D.1. Adsorción Volumétrica de N_2 a 77 K

La caracterización textural de los materiales se llevó a cabo en los Servicios Centrales de la Universidad de Cádiz, situados en la Facultad de Ciencias.

La fisisorción de N_2 a 77 K es la técnica habitualmente utilizada en la caracterización textural de materiales catalíticos. Proporciona información sobre

parámetros tales como superficie específica y distribución de tamaño y volumen de poros. En concreto, los datos de superficie específica de las muestras en polvo se determinan mediante la aplicación de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller [4, 5].

Las isothermas de adsorción-desorción volumétrica de N_2 a 77 K se han obtenido en un equipo automático Micromeritics modelo ASAP-2020 (figura III.5). El control del instrumento y la adquisición de los datos se realizaron por medio de un ordenador conectado al mismo y su correspondiente *software* (ASAP-2020, versión 3.00). Este programa informático proporciona los datos de área superficial específica, S_{BET} , volumen y distribución de tamaño de mesoporos, y volumen de microporos.



Figura III.5. Equipo de caracterización textural Micromeritics, modelo ASAP-2020

La cantidad de muestra empleada fue, en todos los casos, 50 mg. Previamente al registro de la isoterma, las muestras se evacúan a 200 °C durante 2 h. Se registraron datos en el intervalo de presiones de 10 a 760 torr, tanto en el proceso de adsorción como en el de desorción. En cada una de estos procesos se midieron 40 puntos de equilibrio.

El método BET implica la determinación de la cantidad de gas adsorbido necesario para cubrir las superficies de poros internas accesibles y las externas con una monocapa completa de gas adsorbido. Los poros inaccesibles no se detectan. Esta capacidad de monocapa se puede calcular a partir de la isoterma de adsorción utilizando cualquier gas, siempre y cuando sea absorbido físicamente mediante fuerzas débiles de van der Waals en la superficie del sólido y se pueda desorber mediante un descenso de la presión.

III.E. Técnicas de Desorción/Reducción/Oxidación Térmica Programada con análisis mediante Espectrometría de Masas (DTP/RTP/OTP-EM)

Esta familia de técnicas termoanalíticas es de uso muy frecuente en la caracterización química de catalizadores heterogéneos. La información que proporcionan está contenida en los componentes gaseosos consumidos y/o generados a lo largo del programa de calentamiento, generalmente lineal, a que se someten las muestras mientras circula una corriente gaseosa a través de ellas.

Dependiendo del tipo de atmósfera química, inerte, reductora, u oxidante, la técnica se denomina, Desorción, Reducción u Oxidación Térmica Programada (DTP/RTP/OTP), respectivamente. En el dispositivo experimental en el que se llevaron a cabo estos estudios, las muestras, dispuestas sobre un lecho de lana de cuarzo, se colocan en un reactor de cuarzo en forma de U. El diámetro interno del reactor es de 7 mm.

El análisis de los gases que salen del dispositivo utilizado es fundamental. En nuestro caso se utilizó un espectrómetro de masas de cuadrupolo, Pfeiffer Vacuum, modelo Thermostar GSD301T1 (figura III.6). Este equipo está provisto de una fuente de ionización cerrada, analizador y detector de copa de Faraday. Los gases objeto de análisis se introdujeron al espectrómetro a través de un capilar de cuarzo debidamente calefactado. El equipo se controla por mediación de un ordenador y su correspondiente *software* de adquisición de datos, modelo QUADSTAR 32-Bit, que permite el registro del conjunto de relaciones masa/carga, previamente seleccionadas,

de la temperatura del reactor y de la presión de la cámara de ionización del espectrómetro que se mide a través de un manómetro tipo *penning*.

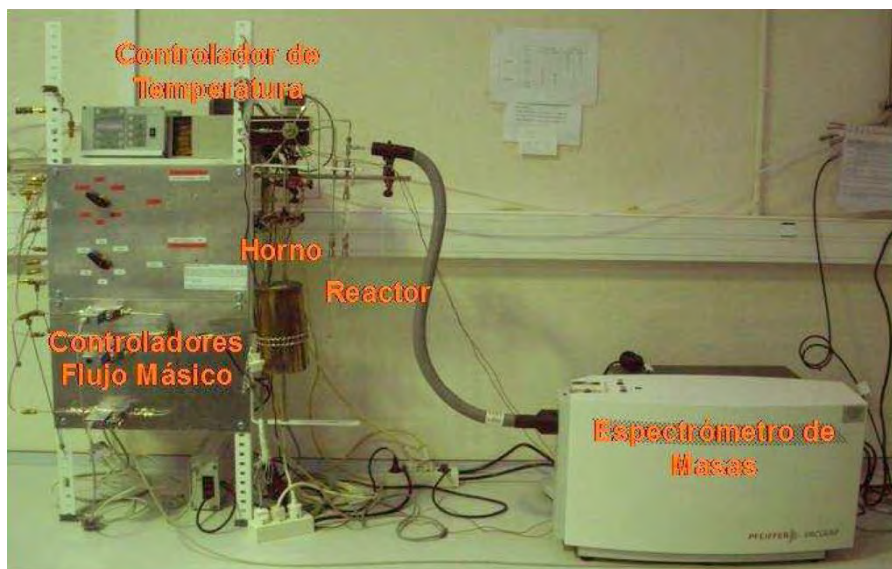


Figura III.6. Espectrómetro de masas de cuadrupolo compacto, Pfeiffer Vacuum, modelo Thermostar GSD301T1.

Las condiciones típicamente utilizadas en estos experimentos fueron:

- Cantidad de muestra: 50 mg
- Flujo gaseoso de alimentación al reactor: $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
- Velocidad de calentamiento: $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$
- Intervalo de temperaturas investigado: 25-900 $^\circ\text{C}$, excepto para experimentos

de RTP-CO, en los que la temperatura final fue 700 $^\circ\text{C}$, con el fin de evitar la posible formación de carbón. La temperatura del reactor se controla con ayuda de un horno tubular, acoplado a un programador electrónico de temperatura, Minicor modelo ND-41, de Desin Instruments S.A. La señal de temperatura, procedente de un termopar colocado en la proximidad del lecho catalítico, pudo almacenarse en el ordenador utilizado para el control del espectrómetro de masas.

En un experimento típico, 50 mg de muestra se depositan en un reactor de cuarzo, tratado previamente en 5 % O_2 / He a 250 $^\circ\text{C}$ durante 1 h, con objeto de limpiar su superficie. Para el ensayo de TPR- H_2 , el catalizador se calentó en un flujo de 5 % H_2 / Ar desde temperatura ambiente hasta 900 $^\circ\text{C}$. El flujo gaseoso de alimentación al reactor fue $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ en ambos

ensayos. El experimento de OTP se realizó en las mismas condiciones que las del TPR- H_2 excepto la atmósfera de reacción utilizada, que fue O_2 al 5% en lugar de H_2 .

III.F. Ensayos de Actividad Catalítica (Oxidación de CO a CO_2)

La figura III.7 muestra el dispositivo experimental utilizado en los ensayos de actividad catalítica realizados en este trabajo. Este equipo está dotado de una caja mezcladora de gases, gracias a la cual es posible preparar composiciones de los gases reaccionantes distintas a las comerciales. Asimismo, el dispositivo incorpora una unidad refrigerante, que permite la realización de ensayos de actividad a temperatura subambiente utilizando el refrigerante adecuado (metilciclohexano, 99%, extra puro), mediante escalones isotermos hasta una temperatura mínima de $-60\text{ }^\circ\text{C}$.

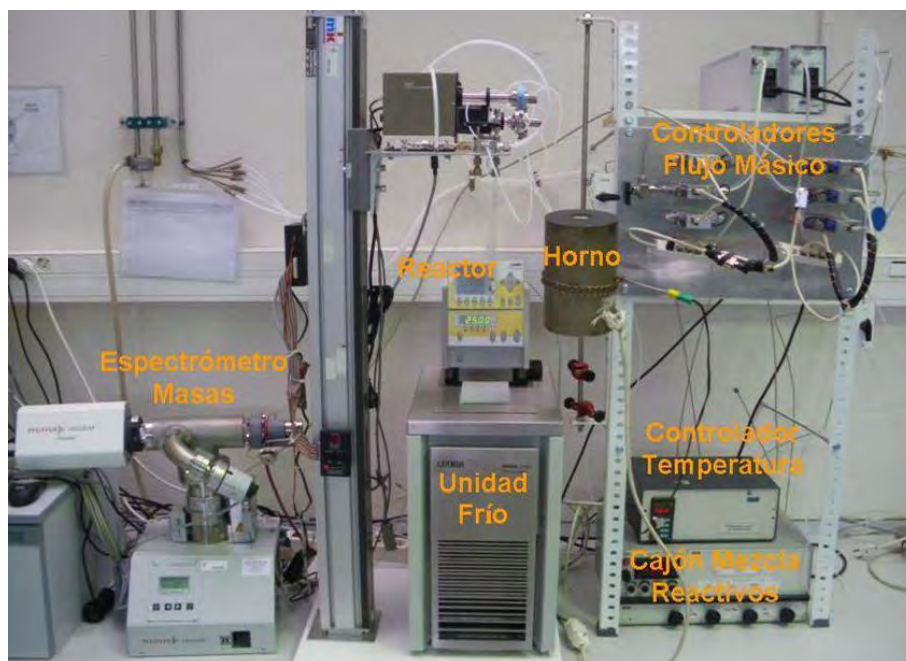


Figura III.7. Dispositivo experimental para la realización de los ensayos de actividad catalítica.

En los ensayos preliminares se empleó una masa de catalizador de 25 mg, que se mezcla con unos 100 mg de vidrio molido, una mezcla de reacción constituida por 1 % en volumen de CO, 20 % en volumen de O_2 , y el resto Ar. El flujo total fue de $60\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ con una velocidad espacial de $19800\text{ cm}^3\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

Este dispositivo experimental se completa con un sistema para el análisis de los gases generados en el reactor. Dicho analizador está constituido por un espectrómetro de masas por componentes de la marca Pfeiffer, modelo QME-200 D-35614, conectado a un capilar de cuarzo termostatzado cuya terminación se sitúa a escasos centímetros de la salida del reactor. El control del espectrómetro de masas y de su sistema de adquisición y procesado de los datos se llevó a cabo mediante un ordenador en el que se había instalado el correspondiente *software*, QUADSTAR 32-Bit. El margen de temperaturas en el que pueden realizarse los ensayos cubre bien todo el intervalo de conversiones de CO, entre 0 y 100 %, cuando se opera en las condiciones de reacción.

Bibliografía

- [1] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallograph.* **2**, 65-71 (1969).
- [2] J. Rodríguez-Carvajal, *J. Physica B* **192**, 55-69 (1993).
- [3] M. A. O'Keefe, P. R. Buseck, S. Iijima, *Nature* **274**, 322-324 (1978).
- [4] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-3019 (1938).
- [5] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723-1732 (1940).

IV. Sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ($0.22 \leq \delta \leq 0.5$)

IV.A. Objetivos

El sistema $BaFeO_{3-\delta}$ ha sido ampliamente estudiado y se conocen con exactitud los márgenes de composición en los que se estabilizan diferentes tipos hexagonales en función del valor de δ [1]. Dado el interés que ha despertado recientemente este sistema, nuestro objetivo se dirige a buscar las condiciones más favorables para sintetizar la fase 6H [2] con el menor tamaño de partícula posible y, en esas condiciones, verificar su estructura con resolución atómica, con objeto de entender el mecanismo que controla actividad catalítica de este óxido en el proceso de oxidación de CO. Para ello, se intentará determinar la influencia de las condiciones de preparación en el tamaño de partícula, pureza, homogeneidad y morfología de dicho óxido y, en consecuencia, sus efectos sobre las propiedades del material deseado. En primer lugar, se procederá al estudio de la naturaleza de las especies obtenidas por descomposición térmica de los dos precursores moleculares, $[BaFe(H_2edta)_2(H_2O)_9] \cdot \frac{5}{2}H_2O$ y $[BaFe(C_3H_2O_4)(H_2O)_4]$, utilizando diferentes técnicas de caracterización tales como XRPD, SAED y HRTEM. A continuación, se presentará el estudio microestructural exhaustivo del material $BaFeO_{2.78}$ preparado mediante el proceso sol-gel.

IV.B. Muestras preparadas por el método de precursores

IV.B.1. Precursor $[BaFe(H_2edta)_2(H_2O)_9] \cdot \frac{5}{2}H_2O$

La síntesis del precursor $[BaFe(H_2edta)_2(H_2O)_9] \cdot \frac{5}{2}H_2O$ a partir del ácido etilendiaminotetraacético (H_4edta), descrita en el Capítulo II, apartado II.3, permitió la obtención de un polvo policristalino estable al aire y de color blanco. No fue posible obtener el precursor en forma de monocristal, lo que impidió determinar su estructura cristalina. La fórmula empírica y el contenido en agua del precursor se determinaron a partir del análisis elemental y del análisis termogravimétrico de la muestra, respectivamente. Análisis: Calculado, C 24.5, H 5.24, N 5.71 %; Encontrado, C 24.3, H 5.12, N 5.86 %.

El contenido en agua del precursor se ha confirmado por termogravimetría (ATG) en atmósfera oxidante a 800 °C durante 7 horas con una velocidad de 10°C/min, tanto en calentamiento como en enfriamiento. El resultado de esta descomposición se

IV.A. Objetivos

El sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ha sido ampliamente estudiado y se conocen con exactitud los márgenes de composición en los que se estabilizan diferentes tipos hexagonales en función del valor de δ [1]. Dado el interés que ha despertado recientemente este sistema, nuestro objetivo se dirige a buscar las condiciones más favorables para sintetizar la fase 6H [2] con el menor tamaño de partícula posible y, en esas condiciones, verificar su estructura con resolución atómica, con objeto de entender el mecanismo que controla actividad catalítica de este óxido en el proceso de oxidación de CO. Para ello, se intentará determinar la influencia de las condiciones de preparación en el tamaño de partícula, pureza, homogeneidad y morfología de dicho óxido y, en consecuencia, sus efectos sobre las propiedades del material deseado. En primer lugar, se procederá al estudio de la naturaleza de las especies obtenidas por descomposición térmica de los dos precursores moleculares, $[\text{BaFe}(\text{H}_2\text{edta})_2(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$, utilizando diferentes técnicas de caracterización tales como XRPD, SAED y HRTEM. A continuación, se presentará el estudio microestructural exhaustivo del material $\text{BaFeO}_{2.78}$ preparado mediante el proceso sol-gel.

IV.B. Muestras preparadas por el método de precursores

IV.B.1. Precursor $[\text{BaFe}(\text{H}_2\text{edta})_2(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$

La síntesis del precursor $[\text{BaFe}(\text{H}_2\text{edta})_2(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$ a partir del ácido etilendiaminotetraacético (H_4edta), descrita en el Capítulo II, apartado II.3, permitió la obtención de un polvo policristalino estable al aire y de color blanco. No fue posible obtener el precursor en forma de monocristal, lo que impidió determinar su estructura cristalina. La fórmula empírica y el contenido en agua del precursor se determinaron a partir del análisis elemental y del análisis termogravimétrico de la muestra, respectivamente. Análisis: Calculado, C 24.5, H 5.24, N 5.71 %; Encontrado, C 24.3, H 5.12, N 5.86 %.

El contenido en agua del precursor se ha confirmado por termogravimetría (ATG) en atmósfera oxidante a 800 °C durante 7 horas con una velocidad de 10°C/min, tanto en calentamiento como en enfriamiento. El resultado de esta descomposición se

representa en la figura IV.1. La curva de pérdida de peso presenta tres etapas principales: deshidratación, pirólisis del ligando y, por último, formación del residuo inorgánico

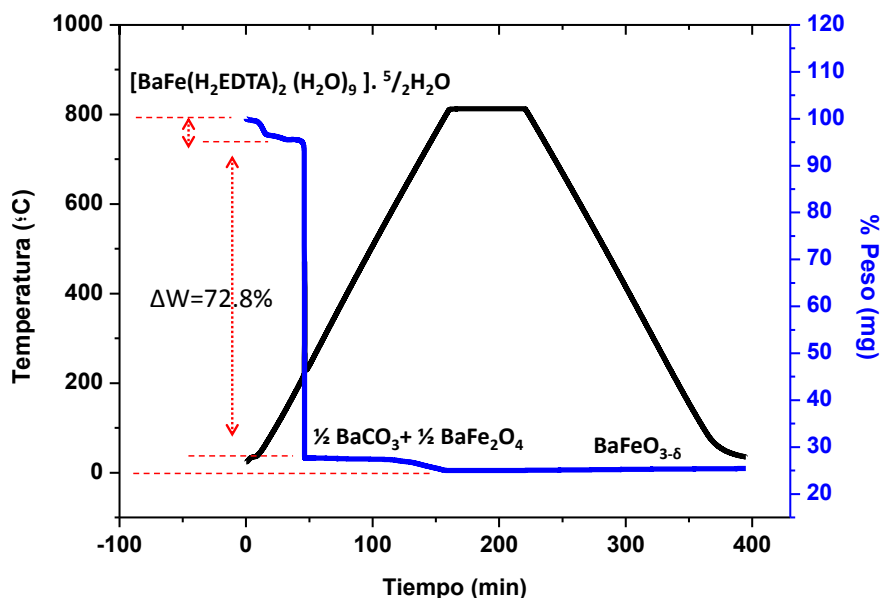


Figura IV.1. ATG del precursor $[\text{BaFe}(\text{H}_2\text{edta})_2(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot \frac{5}{2}(\text{H}_2\text{O})$.

La primera etapa (4.4 % de pérdida de peso) tiene lugar en el intervalo de temperatura de 30-180 °C y corresponde a la pérdida de 2.5 moléculas de agua por fórmula. La baja temperatura a que se produce dicha pérdida hace pensar que estas moléculas corresponden a agua de cristalización. La segunda etapa (72.8 % de pérdida de peso) se produce alrededor de 220 °C y corresponde a la pirólisis del ligando por descomposición de dos unidades edta junto con la pérdida de 9 moléculas de agua de coordinación, que se encontrarían unidas a los iones bario y hierro. Los diagramas de difracción de rayos X del residuo resultante de esta etapa indican la formación de BaCO_3 y BaFe_2O_4 . Estas especies permanecen estables hasta 580 °C, temperatura a la que comienza la tercera etapa de la descomposición (6% de pérdida de peso) que da lugar a la formación de $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ como se observa en el diagrama de difracción de rayos X correspondiente al residuo final (figura IV.2). Sin embargo, además del compuesto mayoritario $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, en el difractograma se identifica la presencia de las fases secundarias BaCO_3 y BaFe_2O_4 .

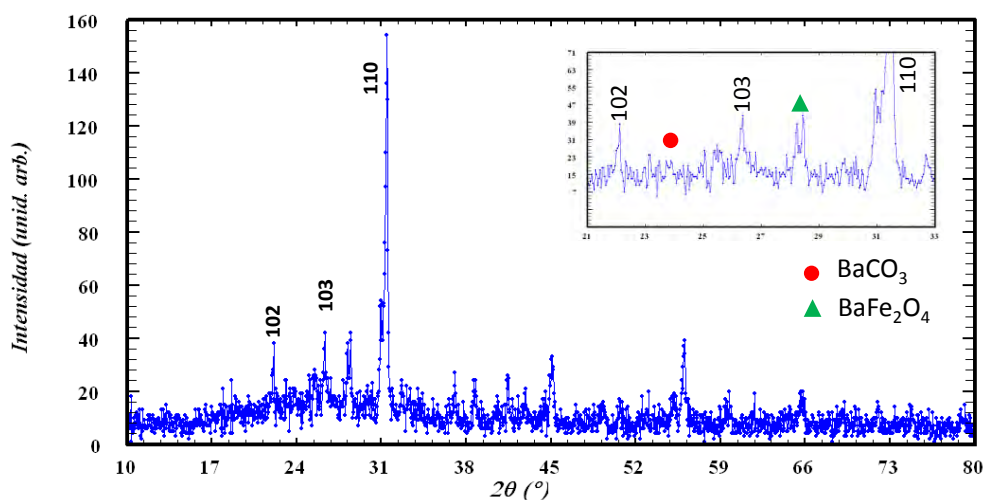


Figura IV.2. Diagrama de difracción de rayos X del residuo del análisis termogravimétrico del precursor $[\text{BaFe}(\text{H}_2\text{edta})_2(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot \frac{5}{2}(\text{H}_2\text{O})$.

Con el fin de optimizar las condiciones de obtención de la perovskita $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ como fase única, se han llevado a cabo tratamientos térmicos del precursor a diferentes temperaturas. En concreto se llevó a cabo la descomposición térmica del precursor en dos etapas: un primer tratamiento térmico a 350 °C seguido de tratamientos térmicos en aire durante 24 h a temperaturas entre 600 y 1200 °C. La figura IV.3 muestra los difractogramas de rayos X del residuo obtenido después de cada uno de los tratamientos térmicos realizados.

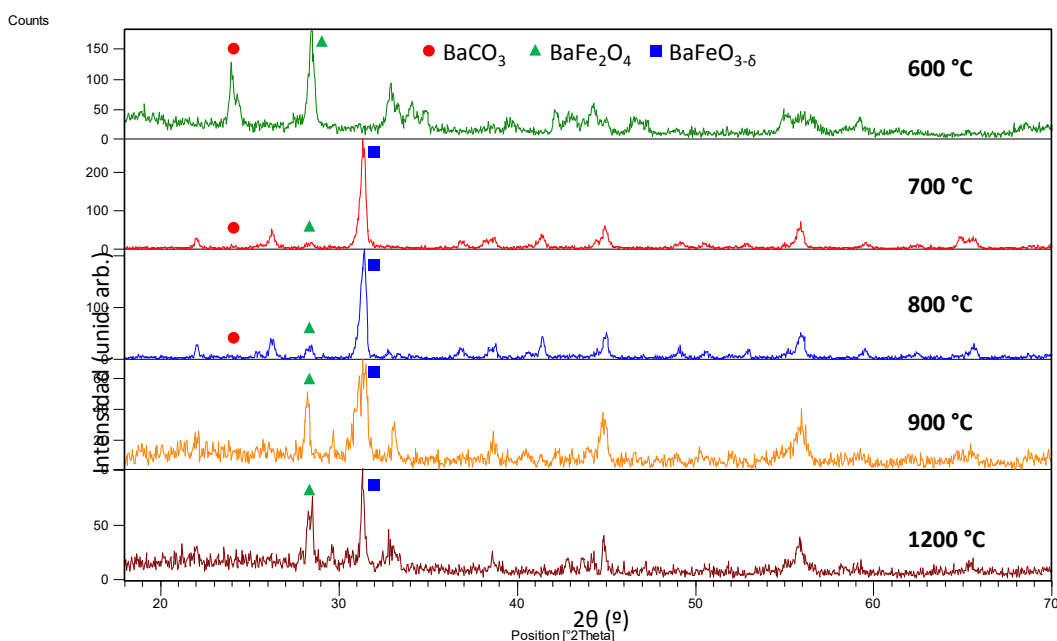


Figura IV.3. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras obtenidas por calentamiento en aire del precursor $[\text{BaFe}(\text{H}_2\text{edta})_2(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot \frac{5}{2}(\text{H}_2\text{O})$.

Como se puede observar, la calcinación en dos pasos del precursor $[\text{BaFe}(\text{H}_2\text{edta})_2(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot \frac{5}{2}(\text{H}_2\text{O})$ conduce a la formación mayoritaria de la fase $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ para los tratamientos térmicos entre 700 y 800 °C aunque se identifica aún la presencia de pequeñas cantidades de BaCO_3 y BaFe_2O_4 . A partir de 900 °C, la fase BaCO_3 no se detecta, pero comienza a aumentar el porcentaje de BaFe_2O_4 .

El estudio de la morfología y del tamaño de partícula del producto de la descomposición térmica del precursor $[\text{BaFe}(\text{H}_2\text{edta})_2(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot \frac{5}{2}(\text{H}_2\text{O})$ se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión. En la figura IV.4 se aprecia que la muestra está constituida por cristales de gran tamaño que pueden llegar hasta una micra de longitud.

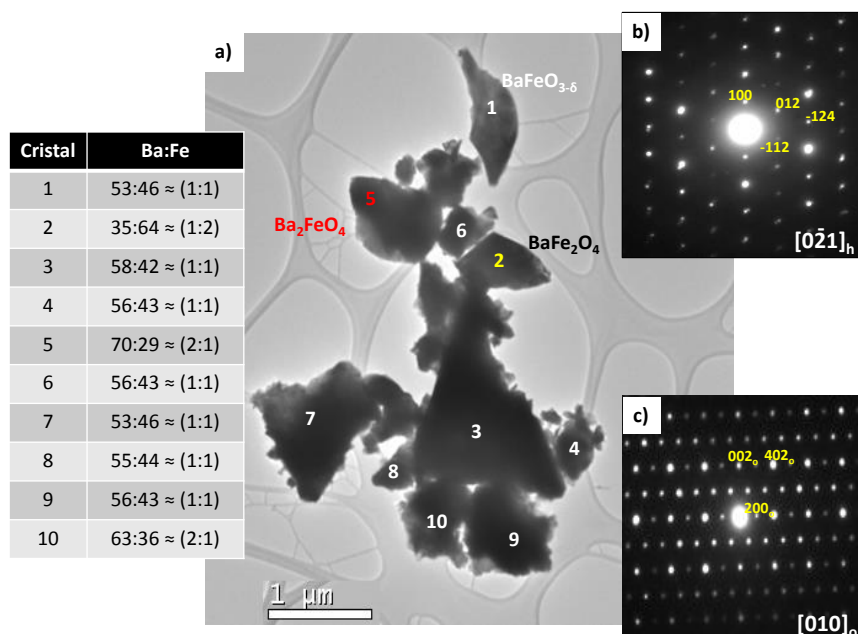


Figura IV.4. **a)** Imagen TEM del residuo de descomposición térmica del precursor $[\text{BaFe}(\text{H}_2\text{edta})_2(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot \frac{5}{2}(\text{H}_2\text{O})$; **b)** SAED del cristal 1; **c)** SAED del cristal 2; **d)** datos del análisis EDX de los cristales que figuran en la imagen.

El análisis por XEDS confirma la presencia de partículas de diferente composición. El estudio realizado indica que predominan los cristales correspondientes al compuesto $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ con composición nominal Ba:Fe 1:1 (cristal 1). El diagrama de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) correspondiente al cristal 1 (figura IV.4b) puede indexarse de acuerdo con el eje de zona $[0-21]_h$ de una estructura hexagonal grupo espacial $P6_3/mmc$ y parámetros de celda $a = 5.6 \text{ \AA}$, $c = 13.9 \text{ \AA}$, que

corresponden al politipo $6\text{H-BaFeO}_{3-\delta}$ con tipo estructural perovskita. Además, se observa la presencia de cristales con composición $\text{Ba:Fe} = 1:2$ correspondientes a la fase BaFe_2O_4 (cristal 2), así como de partículas de composición 2:1 correspondientes a la fase Ba_2FeO_4 (cristal 5). El diagrama SAED del cristal 2 (figura IV.4c) se indexa en el sistema ortorrómbico a lo largo del eje de zona $[010]_0$ grupo espacial $Bb2_1m$, correspondiente a la fase BaFe_2O_4 .

IV.B.2. Precursor $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$

La síntesis del precursor $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ a partir de malonato sódico descrita en el Capítulo II, apartado II.3 de esta tesis permitió la obtención de un sólido policristalino estable al aire y de color blanco.

El análisis elemental del precursor obtenido es consistente con la fórmula $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$: Calculada, C 15.36, H 2.56 %; Encontrado, C 14.83, H 2.57 %.

El análisis del perfil de difracción de rayos X del precursor $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (figura IV.5) indica que la estructura cristalina es isoestructural a la del compuesto $[\text{SrCu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ previamente descrita en la literatura [3]. Los parámetros cristalográficos obtenidos a partir del análisis de perfil mediante el método Rietveld de los diagramas de difracción de rayos X del precursor $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ se recogen en la Tabla IV.1.

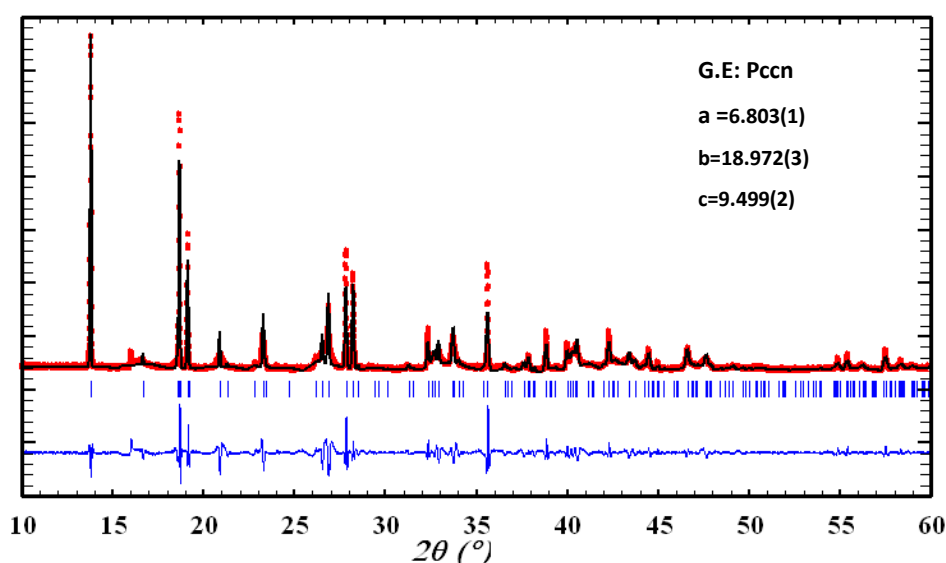


Figura IV.5. Perfil ajustado del difractograma del precursor $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Tabla IV.1. Datos del ajuste del perfil de rayos X para el precursor $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

	$[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	$[\text{SrCu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$
Masa molecular	469.229	427.27
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pccn</i>	<i>Pccn</i>
a (Å)	6.803(1)	6.719(2)
b (Å)	18.972(3)	18.513(7)
c (Å)	9.499(2)	9.266(4)
V (Å³)	1226.236	1152.6

A semejanza del derivado de Sr y Cu, el compuesto $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ se puede describir como una estructura laminar, formada por unidades $\text{Fe}(\text{malonato})_2$ extendidas a lo largo de la dirección *a* y unidas entre sí mediante los iones $\text{Ba}(\text{II})$ que interaccionan a lo largo de la dirección *c* (figura IV.6). En la unidad asimétrica ambos iones metálicos se sitúan sobre centros de inversión no equivalentes.

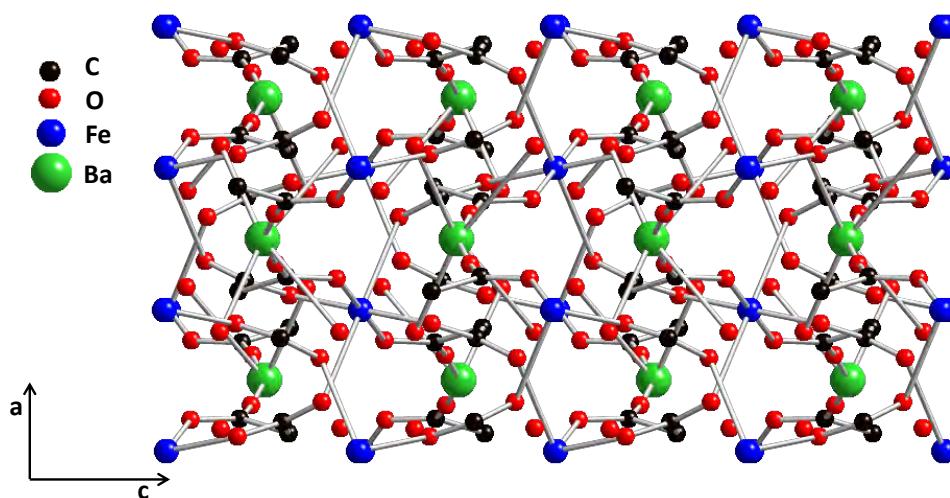


Figura IV.6. Empaquetamiento del compuesto $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ en el plano *ac*.

El ion bario presenta un entorno de coordinación antiprisma cuadrado distorsionado (figura IV.7a), constituido por cuatro átomos de oxígeno (O4) de cuatro iones malonato diferentes, y cuatro moléculas de agua (O5, O6, y los correspondientes centrosimétricos). El $\text{Fe}(\text{II})$ central presenta un entorno octaédrico con dos oxígenos (O1 y O3) de dos grupos malonato centrosimétricos en el plano ecuatorial y dos átomos (O2) de otros dos aniones malonato que se encuentran en posiciones apicales

(figura IV.7b). La estructura cristalina se estabiliza a través de enlaces de hidrogeno que involucran los grupos carboxilo y las moléculas de agua presentes.

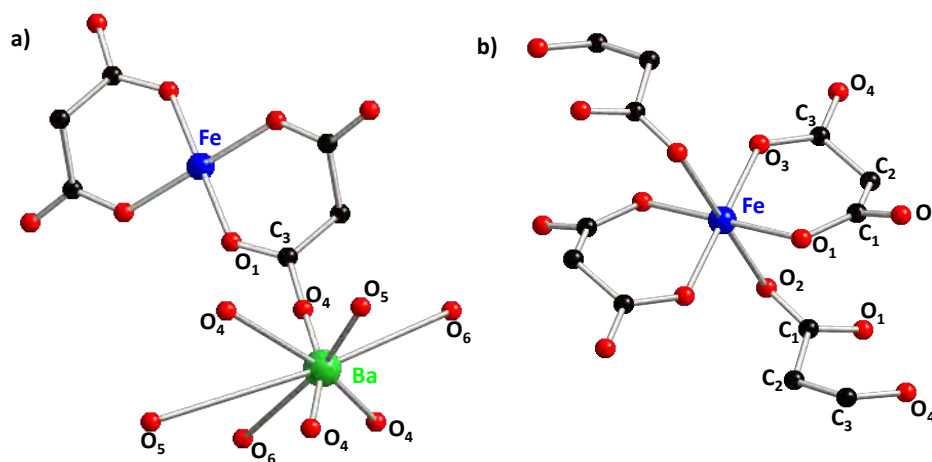


Figura IV.7. a) Vista del entorno de coordinación del bario y de su unión con Fe(II) en el compuesto $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ y b) Entorno de coordinación del Fe(II).

La descomposición térmica del precursor $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ se llevó a cabo en atmósfera oxidante a 800 °C durante 6 horas con una velocidad de 10 °C/min, tanto en calentamiento como en enfriamiento. El resultado de esta descomposición se representa en la figura IV.8. La curva de pérdida de peso presenta tres etapas principales: deshidratación, pirolisis del ligando y, por último, formación del residuo inorgánico.

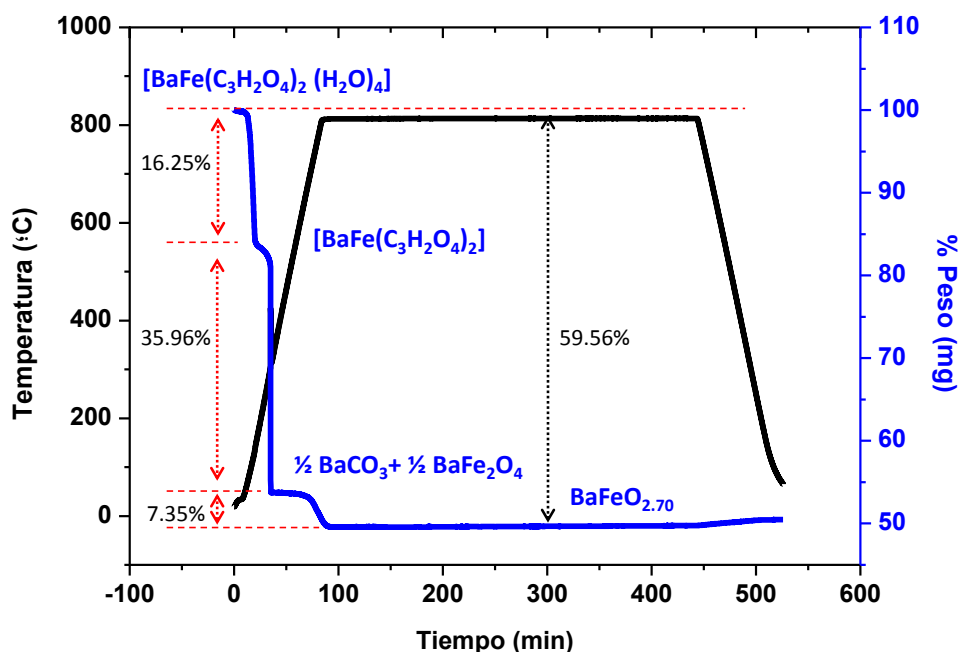


Figura IV.8. ATG del precursor $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

El primer proceso tiene lugar en el rango de temperaturas de 100-200 °C y corresponde a la pérdida de las cuatro moléculas de agua, este proceso ocurre en una única etapa. El segundo proceso implica la descarboxilación del ligando y tiene lugar en el intervalo entre 450 y 790 °C. Como en el caso del precursor anterior, la pérdida de peso que acompaña la pirolisis está de acuerdo con la formación de carbonato de bario y del óxido mixto BaFe_2O_4 .

Por último, se observa una significativa pérdida de peso a temperaturas superiores a 800 °C, que corresponde a la formación del óxido mixto $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, como se aprecia en el correspondiente al diagrama de difracción de rayos X del residuo (figura IV.9). También se aprecia la presencia de una pequeña impureza de BaCO_3 en el residuo analizado.

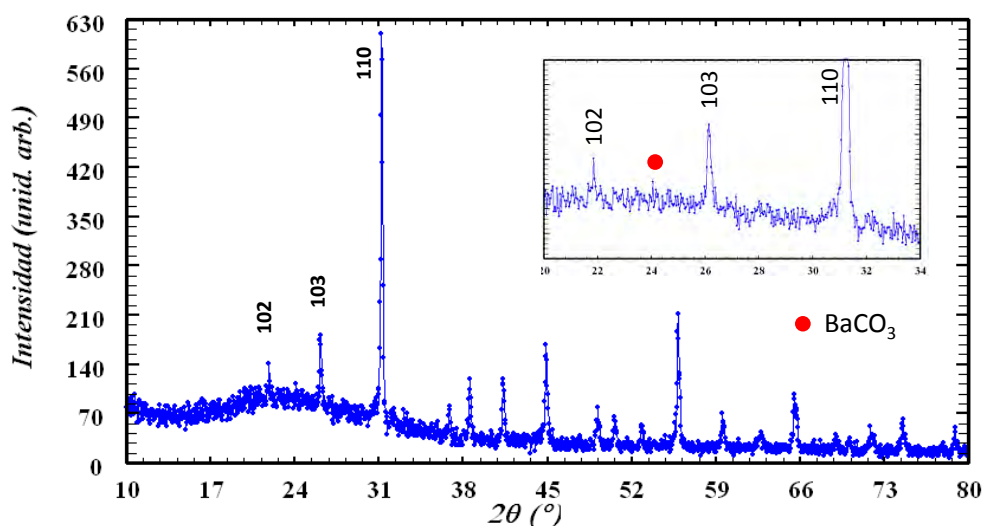


Figura IV.9. Diagrama de difracción de rayos X del residuo del análisis termogravimétrico del precursor $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Con objeto de optimizar las condiciones de formación de la perovskita $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, se han llevado a cabo tratamientos térmicos del precursor a diferentes temperaturas. Tras un pretratamiento a 400 °C durante 24 horas, la muestra resultante se calienta a 600 °C en un horno tubular en oxígeno durante 24 horas, seguido de nuevos tratamientos a 700 y 800 °C, respectivamente. Los diagramas de difracción de rayos X, representados en la figura IV.10, muestran que únicamente se obtiene el óxido mixto $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ a partir de los 800 °C y siempre impurificado con una pequeña porción de BaCO_3 . Las condiciones de reacción son, no obstante, más suaves (menores

temperaturas y tiempos de reacción) que las utilizadas en la síntesis convencional. son, no obstante, más suaves (menores temperaturas y tiempos de reacción) que las utilizadas en la síntesis convencional.

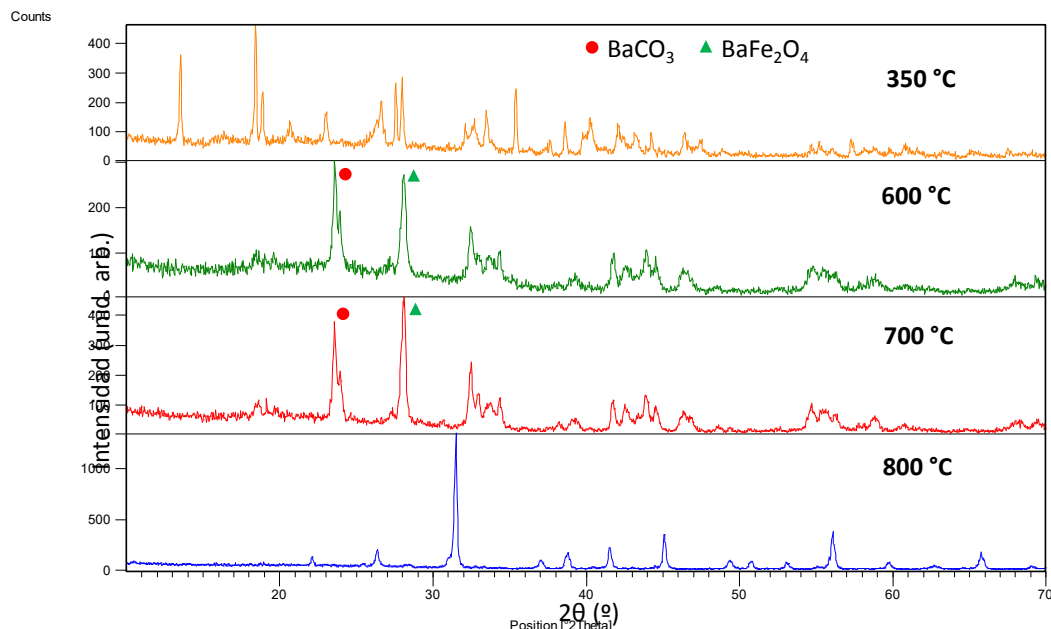


Figura IV.10. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras obtenidas por calentamiento en aire del precursor $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ a diferentes temperaturas.

El estudio de la morfología y del tamaño de partícula del producto de descomposición térmica del precursor $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ se ha llevado a cabo mediante microscopia electrónica de transmisión. Una micrografía representativa se muestra en la figura IV.11. Como se puede observar, las diferentes partículas presentan morfología homogénea y tamaños promedio del orden de 150 nm. Aunque en el caso de la descomposición térmica del precursor $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ se ha conseguido obtener partículas de tamaño reducido, el residuo final también muestra la presencia de fases secundarias BaCO_3 y BaFe_2O_4 .

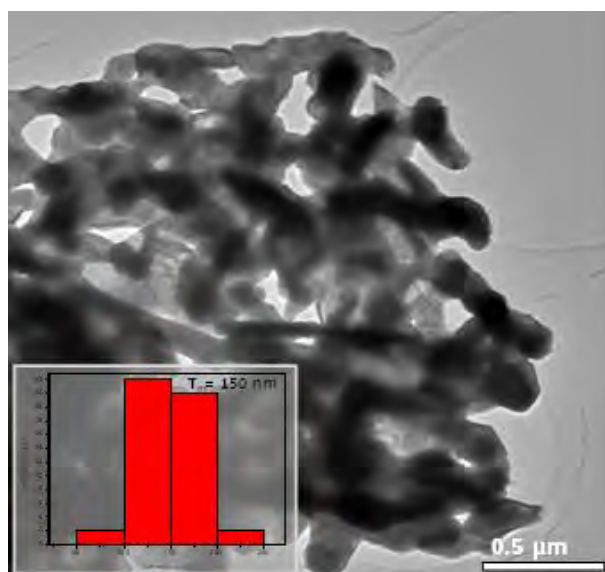


Figura IV.11. Micrografía TEM de la muestra obtenida por descomposición del precursor $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ e histograma de distribución de tamaños de partícula.

A partir del estudio realizado en la descomposición térmica de ambos precursores moleculares, $[\text{BaFe}(\text{H}_2\text{edta})_2(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot \frac{5}{2}(\text{H}_2\text{O})$ y $[\text{BaFe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, para la preparación del óxido mixto $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, es posible concluir que la etapa intermedia de formación de BaCO_3 y BaFe_2O_4 en el proceso de descomposición térmica es una etapa determinante en la formación del residuo inorgánico. En efecto, la reacción completa entre estos dos compuestos requiere gran energía, lo que obliga a utilizar temperaturas por encima de 800°C que coincide con la temperatura de descomposición del carbonato de bario. Sin embargo, el tratamiento térmico a temperaturas superiores provoca la estabilización de la fase BaFe_2O_4 y la formación de materiales con tamaño de grano mayor. En este sentido, el método de precursores metal-orgánicos no ha resultado una ruta de síntesis adecuada para obtener simultáneamente el óxido mixto $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ puro con tamaño de partícula reducido.

IV.C. Muestra preparada por el método sol-gel

La síntesis de $BaFeO_{3-\delta}$ de tamaño reducido por el método sol gel se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo II, apartado II.2 de esta tesis.

IV.C.1. Determinación de la composición catiónica por Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (XEDS)

La composición catiónica de las muestras sintetizadas se ha determinado por espectroscopia de dispersión de energías de rayos X (XEDS). Los espectros recogidos muestran una relación Ba:Fe constante, de acuerdo con la composición nominal.

La figura IV.12 muestra un espectro XEDS representativo de uno de los cristales analizados que confirma la relación estequiométrica 1:1 entre Ba y Fe.

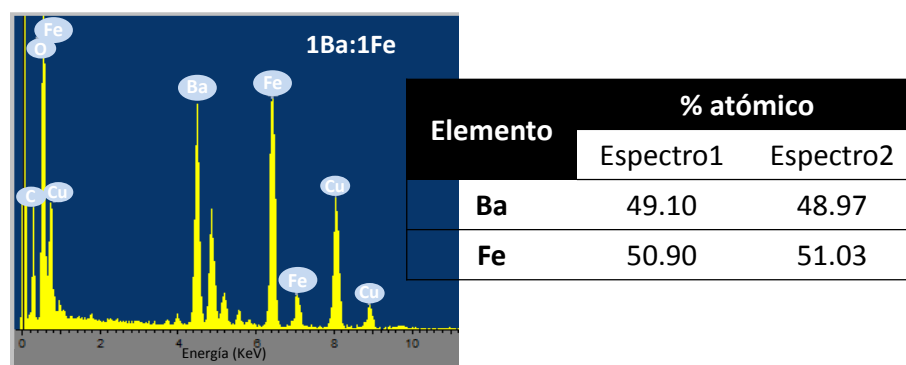


Figura IV.12. Espectro de dispersión de energía de rayos X (XEDS) de la muestra $BaFeO_{3-\delta}$ obtenida por el método sol-gel tras 24 horas de calcinación a 800 °C.

IV.C.2. Determinación del contenido en oxígeno

La determinación del contenido de oxígeno se ha llevado a cabo mediante análisis termogravimétrico en una electrobalanza CahnD200 por reducción hasta compuestos con estequiometría definida (óxidos y/o metales) en una atmósfera estática de 0.3 bar H_2 /0.2 bar He a una velocidad constante de calentamiento de 2 °C/min hasta una temperatura máxima de 700 °C. La figura IV.13 muestra el termograma característico del proceso de reducción de la fase 6H- $BaFeO_{3-\delta}$.

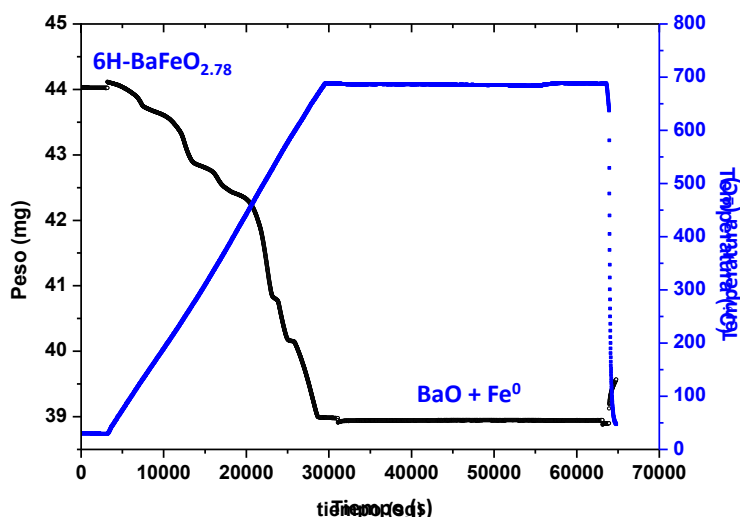


Figura IV.13. ATG de la reducción de la fase $6\text{H-BaFeO}_{2.78}$.

Los productos de descomposición, de acuerdo con la información suministrada por difracción de rayos X, son BaCO_3 y Fe. Sin embargo, la pérdida de masa observada a partir del termograma corresponde a la formación de BaO que, en contacto con CO_2 atmosférico cuando la muestra se deja al aire, da lugar a BaCO_3 identificado en el difractograma de rayos X. La pérdida de peso observada corresponde a un contenido total en oxígeno de la muestra de partida $\text{BaFeO}_{2.78}$.

Un método complementario para determinar la composición aniónica de esta muestra sería el análisis químico. Este proceso se basa en determinar, mediante valoración redox, la cantidad de Fe(IV) presente en la muestra $\text{BaFeO}_{3-\delta}$. Una vez conocida la cantidad de Fe(IV) se puede deducir el contenido en oxígeno presente en la muestra mediante neutralización de la carga. Este análisis condujo a la obtención de la fórmula $\text{BaFe}^{+4}_{0.567} \text{Fe}^{+3}_{0.433} \text{O}_{2.783}$, que confirma el contenido de oxígeno de la muestra determinado por análisis termogravimétrico.

IV.C.3. Caracterización estructural y microestructural

Difracción de rayos X de polvo

Para determinar las condiciones de temperatura y duración de tratamiento térmico más adecuadas para la obtención de la fase $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ con alta pureza y cristalinidad, diferentes porciones del precursor obtenido por el método sol-gel (descrito en el capítulo II, apartado II.2) se han sometido a calcinación a distintas temperaturas entre

700 y 1200 °C. La tabla IV.2 resume las condiciones de tratamiento térmico llevadas a cabo.

Tabla IV.2. Condiciones de síntesis de las muestras del sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ($0.22 < \delta < 0.5$).

Muestra	Tª (°C)	t (h)	Fase
BF-70	700	216	$\text{BaFeO}_{3-\delta} + \text{BaCO}_3$
BF-80	800	24	$\text{BaFeO}_{3-\delta}$
BF-90	900	24	$\text{BaFeO}_{2.5+\delta}$
BF-10	1000	24	$\text{BaFeO}_{2.5+\delta}$
BF-12	1200	24	$\text{BaFeO}_{2.5+\delta}$

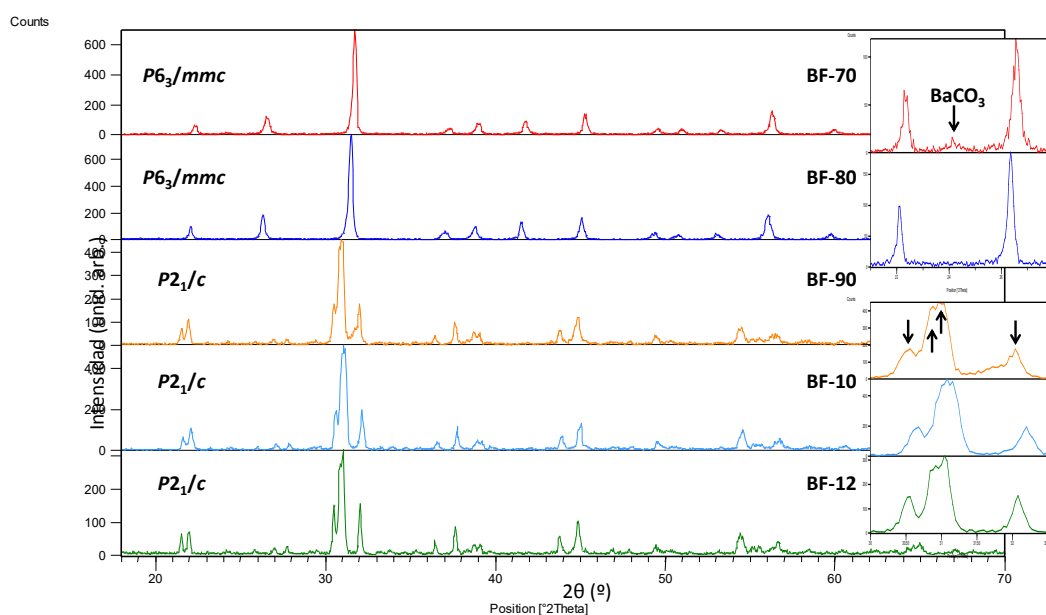


Figura IV.14. Difractogramas de rayos X de los materiales del sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ obtenidos por el método sol-gel en diferentes condiciones de tratamiento.

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras obtenidas en los distintos tratamientos se muestran en la figura IV.14. Se observa que, a 700 °C, se estabiliza la fase hexagonal 6H, con reflexiones extra que aparecen a $2\theta = 23.9^\circ$ y 24.3° , atribuidas a impurezas de BaCO_3 . Al aumentar la temperatura de tratamiento, el carbonato desaparece progresivamente hasta la obtención de la fase pura $\text{BaFeO}_{2.78}$ a 800 °C. Los

máximos de difracción se indexan de acuerdo con el tipo estructural 6H previamente descrito en la bibliografía [4], isoestructural con BaTiO_3 (G.E: $P6_3/mmc$, 194).

Al aumentar la temperatura de calcinación por encima de 800°C la reflexión (110) ($2\theta = 28.38^\circ$) se desdobra en cuatro máximos, que aparecen a $2\theta = 27.9, 28.0, 29.0$ y 29.3° , indicando la formación de una nueva fase del sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$. Se trata de una fase de simetría monoclinica de grupo espacial $P2_1/c$ correspondiente a la especie $\text{BaFeO}_{2.5+\delta}$ [5].

El refinamiento del difractograma de rayos X de la fase $\text{BaFeO}_{2.78}$ mediante el método Rietveld, muestra que se trata de una fase pura (figura IV.15). Los parámetros estructurales obtenidos a partir del Refinamiento Rietveld se recogen en la Tabla IV.3. Las posiciones atómicas y factores de temperatura isotrópicos, así como los factores de ocupación obtenidos a partir del refinamiento por el método Rietveld de los datos de rayos X se recogen en la Tabla.IV.4. A partir de estos datos se obtienen las distancias de enlace recogidas en la figura IV.16.

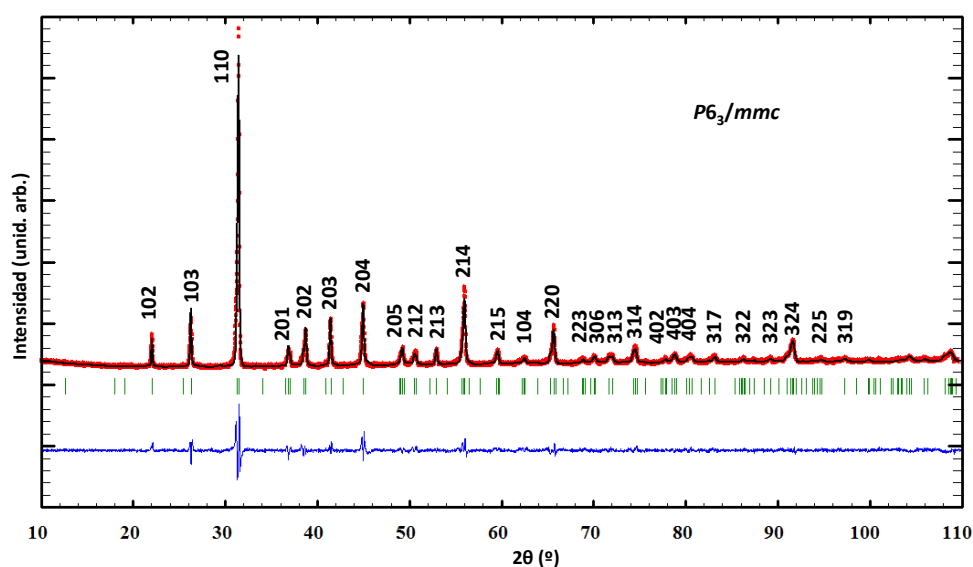


Figura IV.15. Ajuste del diagrama de difracción de rayos X de $\text{BaFeO}_{2.78}$. Se muestra el diagrama experimental (rojo), calculado (negro) y diferencia entre ambos (azul) además de las reflexiones de Bragg (verde).

Tabla IV.3. Parámetros de red, volumen molar, grupo espacial y parámetros de ajuste del refinamiento Rietveld de la fase $\text{BaFeO}_{2.78}$

G.E : $P6_3/mmc$		
Parámetros de celda	a(Å)	5.6811 (6)
	b(Å)	5.6811 (6)
	c(Å)	14.0158 (16)
	V(Å ³)	391.7540 (16)
	$\alpha(^{\circ})$	90
	$\beta(^{\circ})$	90
	$\gamma(^{\circ})$	120
Parámetros de ajuste	R _p	4.21
	R _{wp}	6.24
	R _{exp}	3.57
	χ^2	3.06

Tabla IV.4. Parámetros estructurales para $\text{BaFeO}_{2.78}$.

Atomo	Sitio	x	y	z	B(Å ²)	Ocup
Ba1	2b	0.0000(0)	0.0000(0)	0.2500(0)	0.838(2)	0.083(3)
Ba2	4f	0.3333(0)	0.6667(0)	0.0832(1)	0.221(7)	0.473(8)
Fe1	2a	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.427(6)	0.087(9)
Fe2	4f	0.3333(0)	0.6667(0)	0.6545(1)	1.481(3)	0.482(7)
O1	6h	0.8207(6)	0.1791(4)	0.0824(7)	0.932(8)	1.063(5)
O2	12k	0.4577(7)	0.0282(0)	0.2500	1.30(5)	0.394(7)

De acuerdo con estos datos, el Fe se coordina a 6 átomos de oxígeno formando octaedros que comparten vértices en las capas cúbicas y caras en las hexagonales. La distancia Fe–Fe en la capa cúbica es de 3.9301(3) Å, mientras que se reduce a 2.6767(3) Å cuando los octaedros comparten caras en la capa hexagonal. Estas distancias son comparables a las determinadas en otros óxidos de Ba de características estructurales análogas, como BaTiO_3 (distancia en capa cúbica y hexagonal de 3.940 y 2.690 Å, respectivamente) [4] y $\text{BaFeO}_{2.79}$ (distancia en capa cúbica y hexagonal de 3.911 y 2.731 Å, respectivamente) [6].

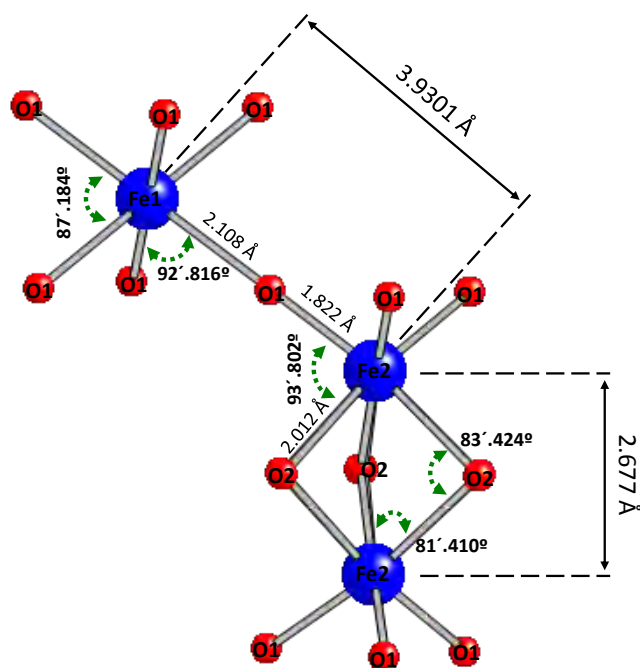


Figura IV.16 Entornos de coordinación del hierro en las capas hexagonal y cúbica de la estructura 6H-BaFeO_{2.78}.

Microscopía Electrónica de Barrido

El análisis del tamaño de partícula de la muestra BaFeO_{2.78}, preparada por sol-gel, se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido. La figura IV.17 muestra una micrografía representativa de la muestra.

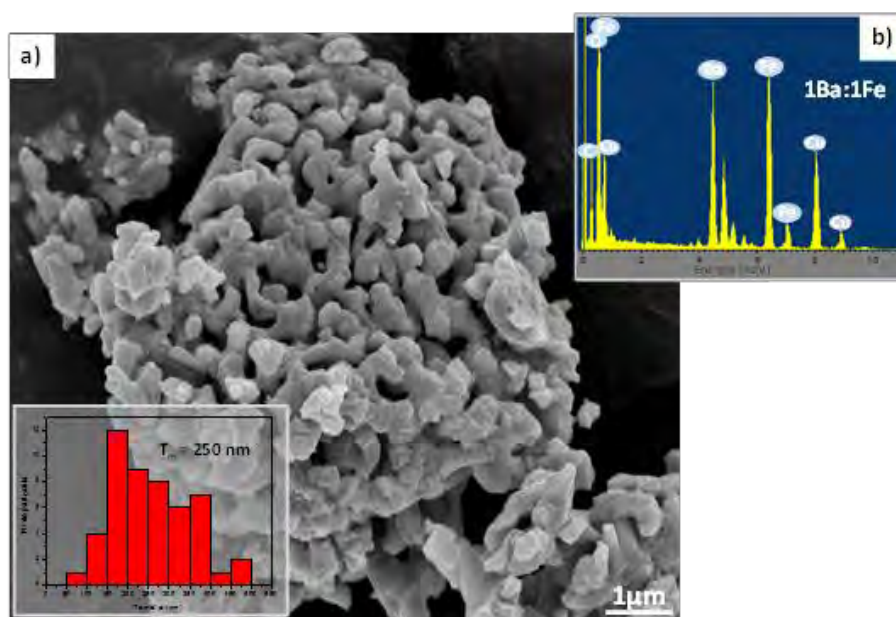


Figura IV.17. a) Micrografía SEM de la muestra BaFeO_{2.78} e histograma de distribución de tamaño de partícula, **b)** espectro XEDS de la muestra.

La micrografía SEM (figura IV.17a) indica que se ha obtenido un material con tamaño de partícula y morfología homogénea. La distribución del tamaño de partícula en la muestra estudiada muestra un tamaño promedio ~ 250 nm, que en ningún caso supera los 400 nm (ver inset figura IV.17a). La relación catiónica Ba:Fe determinada por espectroscopía XEDS indica una relación catiónica constante Ba:Fe = 1:1 de acuerdo con la composición nominal (Figura IV.17b).

Microscopía Electrónica de Transmisión

La caracterización del óxido $\text{BaFeO}_{2.78}$ llevada a cabo mediante difracción de electrones de área seleccionada (SAED), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y microscopía electrónica de transmisión en modo barrido (STEM) con resolución atómica está de acuerdo con la información estructural suministrada mediante difracción de rayos X y aporta, además, información adicional referente a la microestructura de los materiales.

Las Figuras IV.18 a y b muestran los diagramas SAED obtenidos a lo largo de los ejes de zona principales $[001]_h // [1-1-1]_c$ y $[010]_h // [01-1]_c$, respectivamente, donde el subíndice h hace referencia a la celda unidad de simetría hexagonal mientras que el subíndice c se refiere a la celda básica perovskita de simetría cúbica.

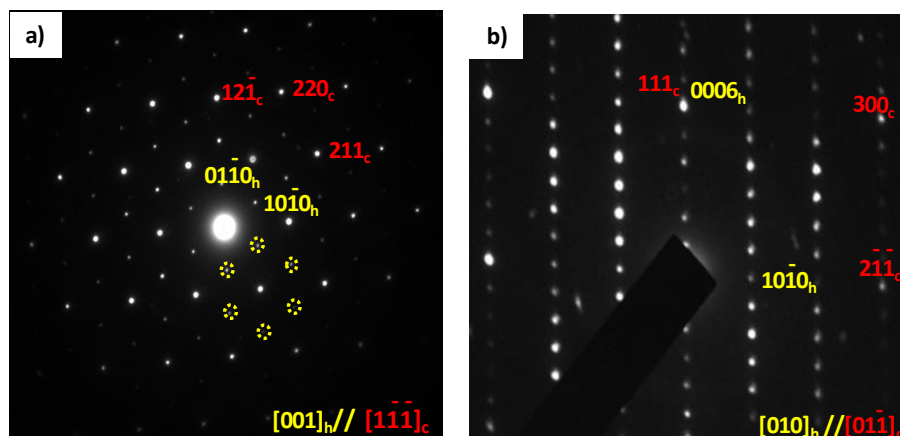


Figura IV.18. Diagramas SAED de la fase hexagonal $\text{BaFeO}_{2.78}$ a lo largo del eje de zona: **a)** $[001]_h // [1-1-1]_c$ y **b)** $[010]_h // [01-1]_c$

En el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[001]_h$ (figura IV.18a), los máximos de difracción más intensos pueden indexarse de acuerdo con una celda unidad tipo

perovskita cúbica con parámetro de celda $a \approx 4.01 \text{ \AA}$ (indicados en color rojo). Junto a los máximos característicos de dicha celda cúbica se observa la presencia de máximos de difracción extra de menor intensidad situados en posiciones $\frac{1}{3} \times [211]_c^*$ y $\frac{1}{3} \times [12-1]_c^*$ y equivalentes (señalados con asterisco amarillo). La presencia de estos máximos indica la formación de una celda hexagonal con parámetros $a_h \approx b_h \approx \sqrt{2}a_c \approx 5.68 \text{ \AA}$. La figura IV.18b corresponde a un diagrama de difracción que puede asignarse a la proyección de la celda recíproca a lo largo del eje de zona $[010]_h // [01-1]_c$. La presencia de máximos de difracción extra a lo largo de la dirección recíproca $[111]_c$ indica la formación de una superestructura de orden 6 a lo largo del eje c hexagonal, dando lugar a una celda unidad con parámetro $c_h \approx 2\sqrt{3}a_c \approx 14.06 \text{ \AA}$. Toda esta información confirma que el material $\text{BaFeO}_{2.78}$ presenta una estructura tipo perovskita hexagonal 6H. Efectivamente, todos los máximos de difracción pueden indexarse de acuerdo a una celda unidad hexagonal, grupo $P6_3/mmc$, y parámetros de celda $a_h \approx 5.68 \text{ \AA}$, $c_h \approx 14.06 \text{ \AA}$. La ausencia de máximos de difracción difusos permite descartar desorden microestructural en los cristales como faltas de apilamiento entre las capas cúbicas y hexagonales y/o la presencia de dominios estructurales.

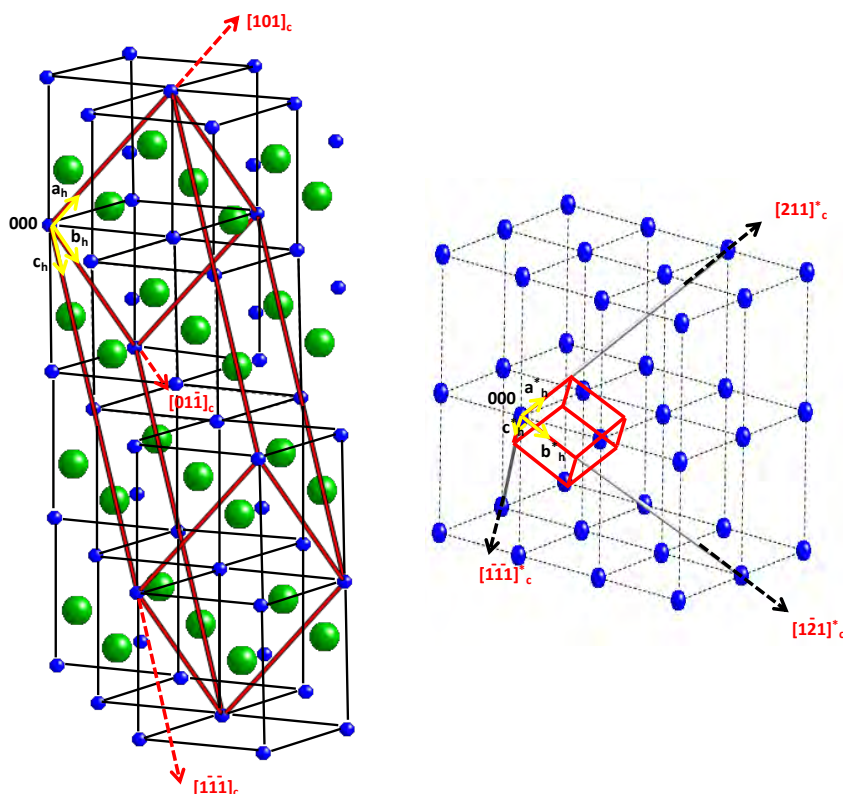


Figura IV.19. Representación esquemática de la relación estructural entre la celda hexagonal-6H y la celda cúbica en: **a)** espacio real (solo cationes, Ba en verde y Mn en azul) y **b)** espacio recíproco.

La relación estructural entre la celda hexagonal-6H (h) y la celda cúbica (c), en el espacio real y en el espacio recíproco se muestra en la figura IV.19 donde se señala la celda unidad hexagonal tipo 6H relacionada con la celda básica perovskita según los parámetros $a_h = b_h = \sqrt{2}a_c$, $c_h = 2\sqrt{3}a_c$.

La figura IV.20a muestra la imagen de alta resolución de un cristal representativo de $\text{BaFeO}_{2.78}$ a lo largo del eje de zona $[010]_h$. La imagen confirma la formación de cristales ordenados formados por un único dominio cristalino donde se identifican claramente las distancias interplanares $d_{<100>} = 4.87 \text{ \AA}$ y $d_{<001>} = 14 \text{ \AA}$, de la celda hexagonal 6H. En el detalle ampliado de la imagen (figura IV.20b) se puede apreciar la secuencia de capas cúbicas y hexagonales $\cdots\text{cchcch}\cdots$ característica del tipo estructural perovskita hexagonal 6H.

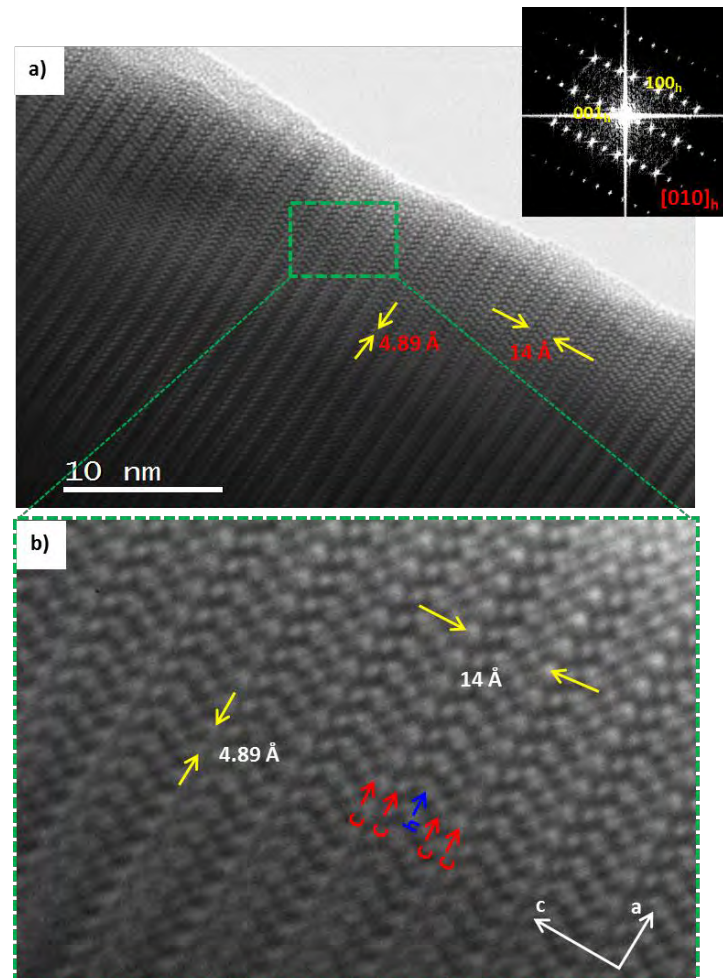


Figura IV.20. a) Imagen HRTEM a lo largo del eje de zona $[010]_h$ de un cristal $\text{BaFeO}_{2.78}$. El inset muestra su correspondiente FFT (índices de Miller asignados a una celda hexagonal 6H) **b)** Detalle ampliado de la micrografía donde se identifica la sucesión de capas cúbicas y hexagonales.

Con objeto de obtener información acerca de la distribución y localización de las diferentes especies químicas en la estructura, se ha llevado a cabo la caracterización microestructural y analítica con resolución atómica mediante microscopía electrónica en modo barrido (*STEM*) con aberración corregida en la lente condensadora. Para ello, se ha hecho uso combinado de técnicas de imagen en modo barrido de campo oscuro y alto ángulo (*High Angle Annular Dark Field, HAADF*), de imagen anular de campo claro (*Annular Bright Field, ABF*) y se han obtenido mapas químicos bidimensionales mediante espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (*Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS*).

La microscopía electrónica en modo barrido se caracteriza por formar una sonda de electrones convergente de dimensiones reducidas. El haz de electrones se focaliza directamente en la superficie del cristal orientado a lo largo de un eje de zona concreto. El haz, cuyo diámetro es comparable a las distancias interatómicas del cristal, se desplaza a lo largo de su superficie. En la figura IV.21 se muestra una representación esquemática de la disposición de los diferentes detectores en un microscopio STEM que permite hacer uso simultáneo y/o combinado de las técnicas HAADF, ABF y EELS.

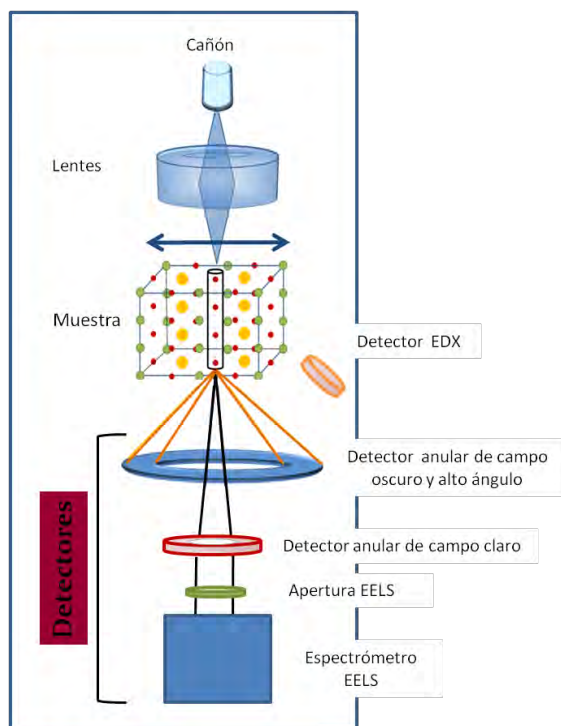


Figura IV.21. Representación esquemática de la disposición de los diferentes detectores en un microscopio STEM.

Empleando un detector circular HAADF sólo los electrones dispersados por la muestra con alto ángulo de difracción se recogen en el detector; en este sentido, sólo la dispersión incoherente de Rutherford contribuye a la formación de la imagen. La intensidad debida a la dispersión de Rutherford es altamente dependiente de la composición a través de la relación $\text{Int} \propto Z^2$, siendo Z el número atómico. El resultado es la obtención de imágenes incoherentes con resolución atómica donde la intensidad de cada columna de átomos en la imagen aporta información directa sobre su composición química [7]. En el caso de la detección de elementos ligeros como el oxígeno, es necesario recurrir a detectores angulares de ángulo intermedio (ABF) que permitan optimizar su contraste en la imagen. A pesar de que las imágenes HAADF y ABF proporcionan información química de la muestra basada en la diferencia de contraste entre las especies químicas es imprescindible disponer de técnicas espectroscópicas que confirmen o identifiquen los distintos elementos químicos presentes en la muestra. Por este motivo, se ha combinado la señal HAADF con las señales obtenidas mediante espectroscopía EELS que permite realizar análisis químico de las muestras con resolución espacial atómica.

La figura IV.22a muestra una imagen HAADF con resolución atómica de un cristal representativo BaFeO_{2.78} a lo largo del eje de zona [010]_h. En esta imagen las columnas de átomos más brillantes se pueden asignar a columnas atómicas de Ba (Z= 56) mientras que las columnas de menor contraste corresponden a columnas de Fe (Z= 26). En el detalle de la imagen ampliado (figura IV.22c) se observa claramente la distribución de ambos cationes correspondiente a la estructura hexagonal 6H. La figura IV.22.b y su correspondiente ampliación (figura IV.22d) muestran la correspondiente imagen ABF recogida simultáneamente. Además de la distribución de cationes Ba y Fe previamente descrita, se observa la presencia de columnas de átomos extra que corresponden a columnas de átomos de oxígeno. Así, la combinación de ambas técnicas, HAADF y ABF, permite obtener información con resolución atómica de la disposición tanto de la subred catiónica como de la aniónica.

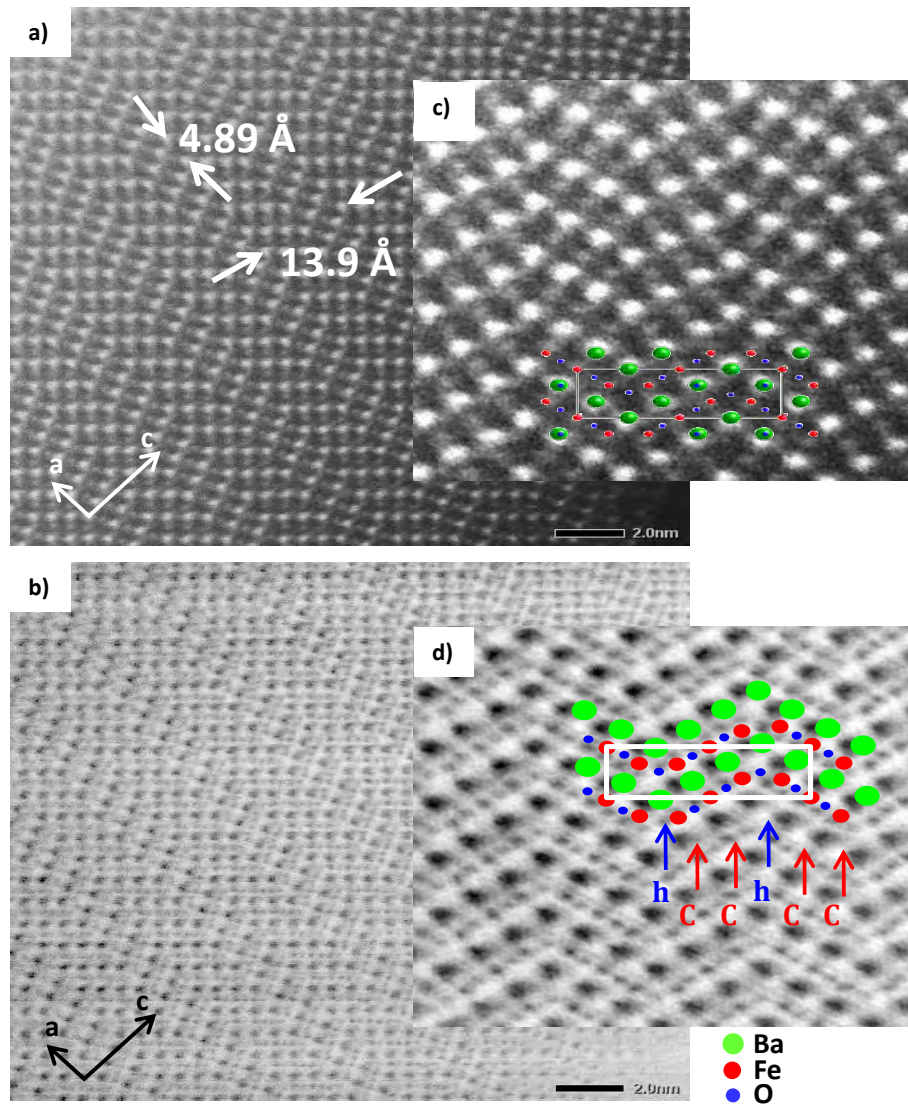


Figura IV.22. *a)* Imagen STEM-HAADF de alta resolución, *b)* Imagen STEM-ABF con resolución atómica a lo largo del eje $[010]$; *c)* y *d)* Ampliaciones de una zona de las imágenes anteriores incluyendo el modelo estructural 6H a lo largo de la misma proyección.

La figura IV.23 corresponde a una imagen HAADF de la misma muestra a lo largo del eje basal $[001]_h$. En este caso la imagen solo muestra un tipo de contraste en las columnas atómicas debido a la superposición de los átomos de Ba y Fe a lo largo de esta proyección en la estructura.

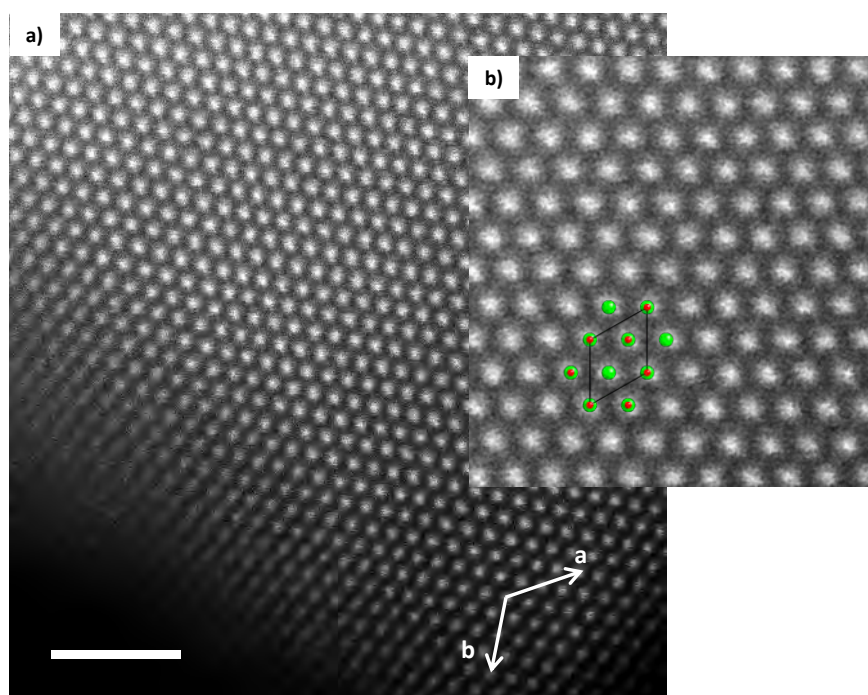


Figura IV.23. a) Imagen HAADF-STEM de alta resolución a lo largo del eje $[001]$,
b) Ampliación incluyendo el modelo estructural 6H de esta misma proyección.

La distribución a nivel atómico de las diferentes especies en la muestra se ha llevado a cabo mediante la adquisición de mapas químicos bidimensionales a partir de las señales EELS. La figura IV.24a corresponde al espectro característico de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$ donde se identifican las señales O-K, Fe-L_{2,3} y Ba-M_{4,5}. La obtención de mapas químicos con resolución atómica se realizó sobre una pequeña región de un cristal $\text{BaFeO}_{2.78}$ a lo largo del eje de zona $[100]_h$ (figura IV.24.b), a partir de los bordes de absorción característicos de Ba y Fe. Las figuras IV. 24c-d muestran los mapas químicos con resolución atómica obtenidos donde se aprecia claramente la distribución ordenada de cationes Ba y Fe en la estructura hexagonal 6H.

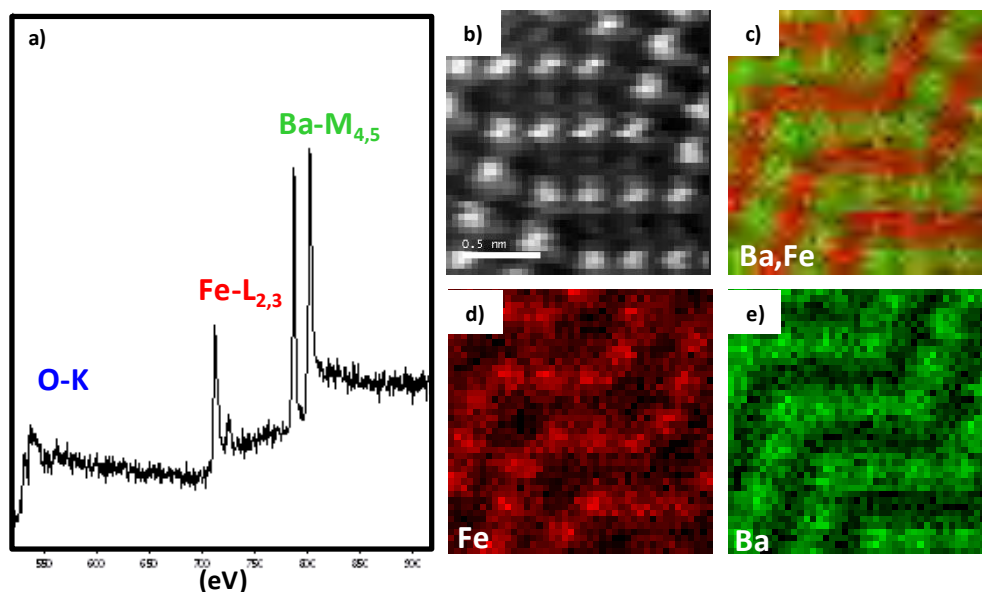


Figura IV.24. *a)* Espectro EELS de un cristal $\text{BaFeO}_{2.78}$; *b)* Imagen HAADF de la zona de interés recogida simultáneamente a la adquisición de los espectros EELS; *c)* Mapa químico de las señales $\text{Ba-M}_{4,5}$ y $\text{Fe-L}_{2,3}$; *d)* Mapa químico de la señal $\text{Fe-L}_{2,3}$; *e)* Mapa químico de la señal $\text{Ba-M}_{4,5}$.

IV.C.4. Reducción del tamaño de partícula mediante molienda mecánica

Como se ha mencionado en el capítulo II, se ha intentado la disminución del tamaño de partícula de la fase $\text{BaFeO}_{2.78}$ obtenida por el método sol-gel mediante molienda mecánica. Con este fin, se realizaron moliendas mecánicas sobre la fase de partida modificando el tiempo de molienda a velocidad de molienda constante de 500 rpm. La evolución en función del tiempo de molienda de la fase cristalina $\text{BaFeO}_{2.78}$ así como la variación del tamaño de partícula se monitorizó a partir de la obtención de diagramas de difracción de rayos X de polvo y de imágenes SEM de muestras tomadas durante el proceso de molienda por difracción de rayos X.

Las figuras IV.25a-c recogen los difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra de partida y a las muestras obtenidas tras 3 y 5 horas de molienda respectivamente.

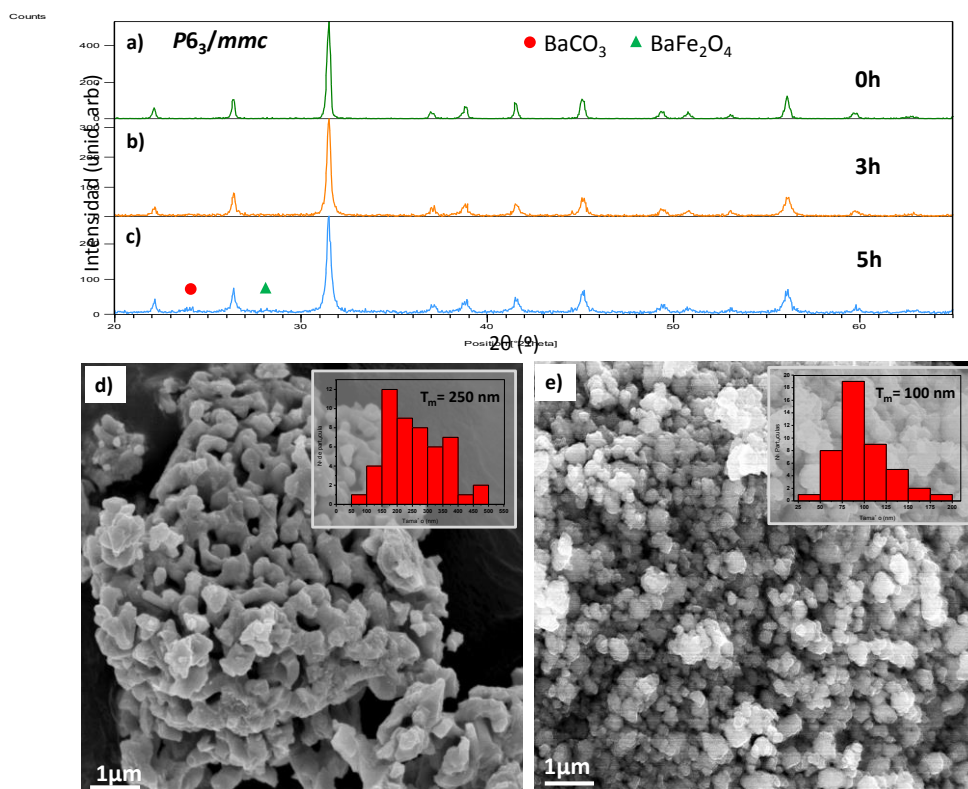


Figura IV.25. Difractogramas de rayos X de las muestras: **a)** $\text{BaFeO}_{2.78}$ de partida, **b)** tras 3 h de molienda y **c)** tras 5h de molienda. **d)** Micrografía SEM de la muestra de partida y **e)** tras 3 horas de molienda. Se incluyen los histogramas de distribución de tamaño de partícula

Aunque los máximos de difracción de la fase $6\text{H-BaFeO}_{2.78}$ están presentes en todos los difractogramas, independientemente del tiempo de molienda, se observa la presencia de máximos de difracción adicionales en el difractograma de la muestra obtenida tras 5 horas de molienda que corresponden a las fases BaCO_3 y BaFe_2O_4 . La intensidad de los máximos de difracción de estas fases secundarias aumenta al aumentar el tiempo de molienda lo que sugiere que la perovskita $\text{BaFeO}_{2.78}$ se descompone tras largos tiempos de molienda mecánica en BaFe_2O_4 y BaO , que en contacto con CO_2 atmosférico, da lugar a la estabilización del correspondiente carbonato. El análisis de los máximos de difracción correspondientes a la fase $6\text{H-BaFeO}_{2.78}$ en las distintas muestras permite observar un ligero ensanchamiento de los máximos tras 3 horas de molienda respecto a los del difractograma de la muestra de partida, lo que sugiere una ligera reducción del tamaño de partícula tras la molienda. Efectivamente, el estudio morfológico realizado mediante SEM en ambas muestras confirma la disminución del tamaño de partícula. La figura IV.25d corresponde a la

micrografía SEM de la muestra de partida donde se observan partículas aglomeradas con morfología en forma de placas con tamaño promedio ~ 250 nm mientras que la imagen SEM correspondiente a la muestra tras 3 horas de molienda (figura IV.25e) presenta partículas también aglomeradas pero con morfología casi esférica y con tamaño de partícula más homogéneo, que nunca es superior a 150 nm, siendo el tamaño promedio observado ~ 100 nm.

Sin embargo, la caracterización microestructural mediante TEM de la fase obtenida tras 3 horas de molienda mecánica pone de manifiesto la presencia de cristales de menor tamaño (60-80 nm), como puede observarse en la micrografía TEM correspondiente mostrada en la figura IV.26a. Cabe mencionar, que la aglomeración de las partículas observada en el estudio por SEM se vuelve a observar en el estudio por TEM a pesar de los diferentes intentos para conseguir la disgregación de los cristales empleando diferentes disolventes. Este hecho impidió la caracterización estructural de cristales aislados por lo que los diagramas de difracción de electrones correspondientes muestran distribución de máximos en anillos concéntricos característicos de materiales nanométricos. La figura IV.26b corresponde al diagrama de electrones característico de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$ tras 3 horas de molienda. Las distancias de todos los anillos de difracción observados pueden asignarse a familias de planos cristalográficos de la estructura hexagonal tipo 6H, lo que indica que el proceso de molienda mecánica no provoca un cambio estructural o la pérdida de cristalinidad en la muestra

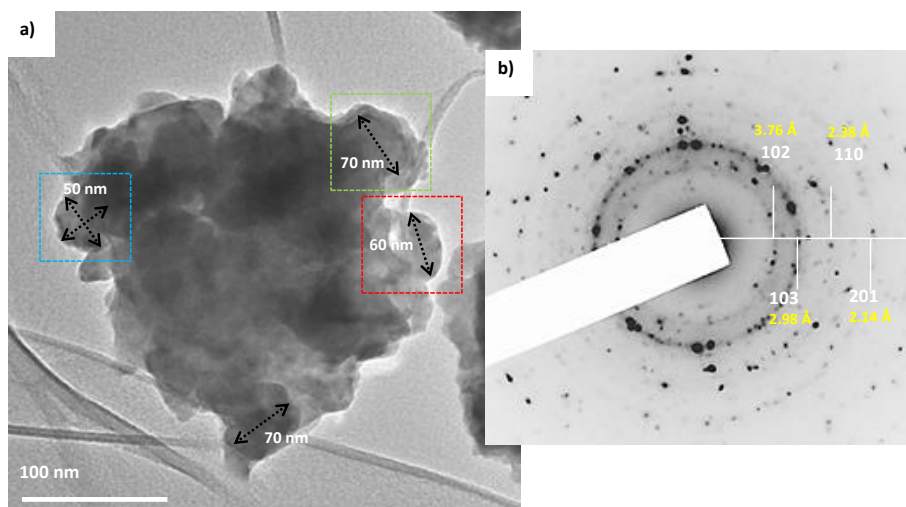


Figura IV.26. a) Micrografía TEM tras 3 horas de molienda mecánica **b)** diagrama de difracción de electrones de dicha muestra.

Efectivamente, la imagen de alta resolución de una nanopartícula individual (figura IV.27) permite apreciar planos cristalográficos con espaciado 3.3 \AA correspondientes a la familia de planos (103) de la estructura hexagonal 6H.

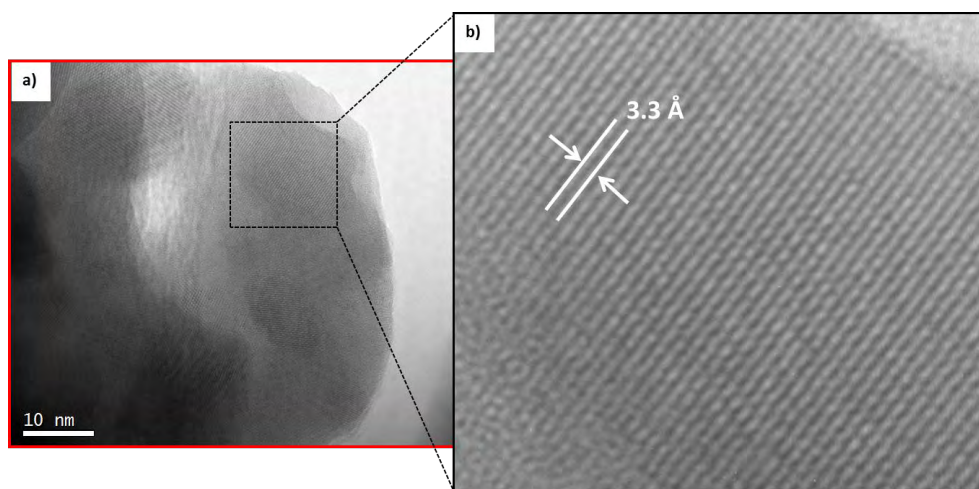


Figura IV.27. a) Imagen TEM de la partícula individual marcada en rojo en la figura IV.26a, b) ampliación de la partícula anterior.

A partir del estudio realizado, es posible establecer que el proceso de molienda mecánica durante 3 horas de la fase $6\text{H-BaFeO}_{2.78}$, sintetizada por el método sol gel, permite la obtención de partículas cristalinas con estructura hexagonal tipo 6H, tamaño de partícula de 60-80 nm y morfología casi esférica.

Es importante señalar la dificultad encontrada a la hora de disgregar las nanopartículas tras el proceso de molienda como consecuencia de su elevado grado de aglomeración. Durante la molienda mecánica tienen lugar procesos de fractura como resultado de la colisión de las partículas con las bolas y, adicionalmente, se pueden producir procesos de fractura-soldadura provocadas por choques, colisiones y fricción de las bolas contra el polvo (figura IV.28). El proceso de fractura da lugar a la formación de partículas más pequeñas y redondeadas respecto a las de partida, mientras que la aglomeración de estas partículas se debe, probablemente, al proceso de soldadura. El alto grado de aglomeración observado en las partículas tras la molienda mecánica indica que se producen procesos de soldadura durante la reducción del tamaño de partícula de la fase $6\text{H-BaFeO}_{2.78}$.

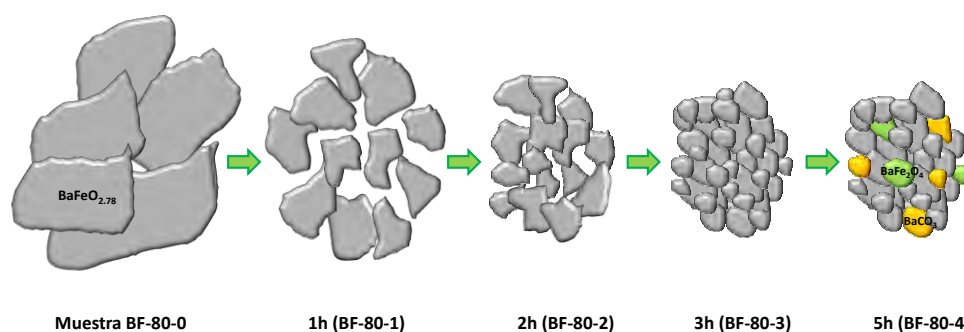


Figura IV.28. Esquema de la evolución del tamaño de partícula en función del tiempo de molienda.

IV.D. Reducción topotáctica de la fase 6H- $\text{BaFeO}_{2.78}$. Estudio de las fases $\text{BaFeO}_{2.78}$, $\text{BaFeO}_{2.58}$ y $\text{BaFeO}_{2.5 \pm \delta}$

Con objeto de entender y explotar las propiedades catalíticas de la fase $\text{BaFeO}_{2.78}$ resulta útil modificar el contenido en oxígeno del material de partida introduciendo vacantes aniónicas por medio de un proceso de reducción adecuado. Una característica fundamental de los procesos de *redox* del sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ se debe a que transcurren vía topotáctica en el margen de composición ($0.22 \leq \delta \leq 0.5$) [1]. Esta reducción topotáctica podría implicar que la subred catiónica de los materiales oxidados de partida permanece inalterada tras el proceso de reducción, mientras que se produce la reducción del estado de oxidación del Fe como consecuencia de las vacantes aniónicas introducidas. A pesar de los estudios llevados a cabo sobre algunas fases del sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ($0.22 \leq \delta \leq 0.5$), no se ha realizado un estudio sistemático de las fases intermedias obtenidas por reducción que relacione las variaciones de composición de la subred aniónica con sus propiedades catalíticas. En este sentido, se ha pretendido realizar un estudio estructural y microestructural exhaustivo de las variaciones estructurales debidas a acomodación de la variación de composición en la subred aniónica con el fin de correlacionar estas variaciones de composición con la estabilización de nuevas estructuras que justifiquen la posible actividad catalítica de los materiales.

IV.D.1. Reducción de la fase $\text{BaFeO}_{2.78}$ mediante termogravimetría

La muestra de partida $\text{BaFeO}_{2.78}$, obtenida por el método sol-gel, se ha reducido en una Termobalanza Cahn D-200 en atmósfera de H_2 0.2 bar/He 0.3 bar con un velocidad de calentamiento constante de 2°C min^{-1} . El termograma obtenido se presenta en la figura IV.29.

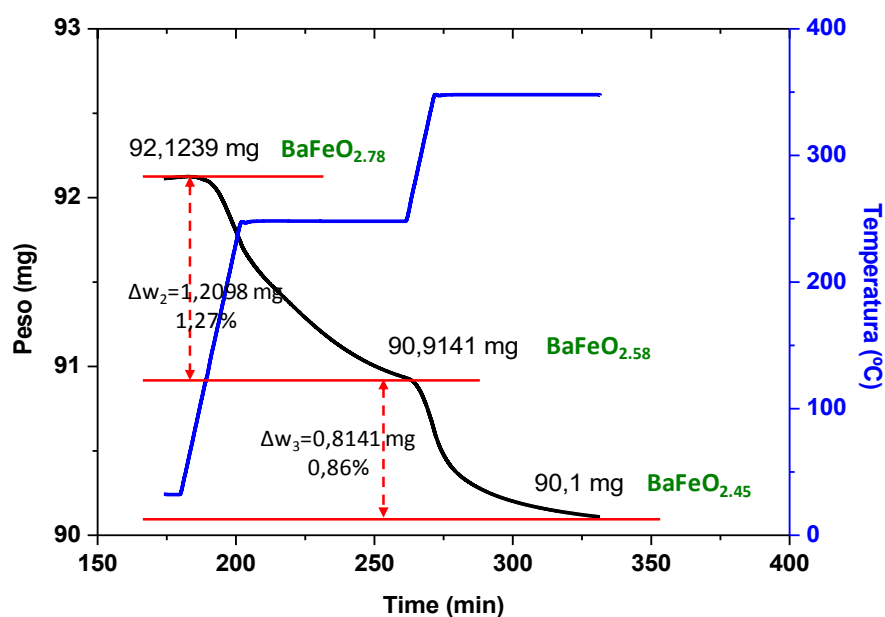


Figura IV.29. Representación de la pérdida de peso en función de la temperatura de la reducción de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$.

La presencia de dos mesetas, en torno a los 250 y 350 $^\circ\text{C}$, sugiere la existencia de dos compuestos estables correspondientes a una composición en oxígeno próxima a 2.58 y 2.45, respectivamente. Para intentar aislar las fases correspondientes a estas composiciones aniónicas, se ha empleado de nuevo la electrobalanza Cahn con una atmósfera de trabajo, en ambos casos, de 0.2 bar H_2 /0.3 bar He. Las temperaturas de síntesis varían entre 250 y 350 $^\circ\text{C}$ y se modifican de forma manual en función de la cinética de pérdida de peso de cada una de las fases. Por esta vía de síntesis, se han estabilizado dos compuestos de composición nominal $\text{BaFeO}_{2.58}$ y $\text{BaFeO}_{2.45}$. Los diagramas de difracción correspondientes se muestran en la figura IV.30.

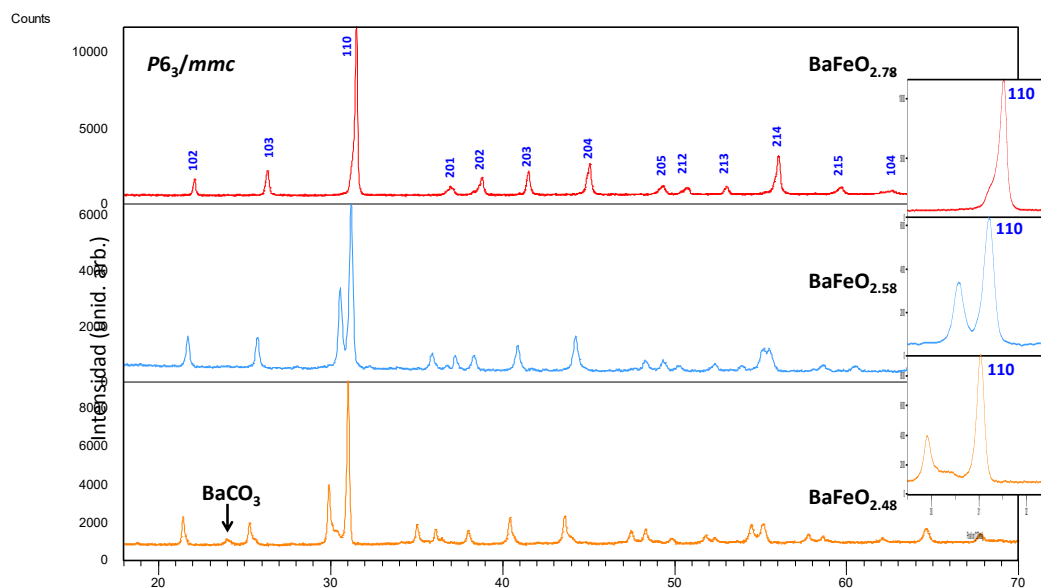


Figura IV.30. Diagramas de difracción de rayos X de las fases obtenidas por reducción de $\text{BaFeO}_{3-\delta}$

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras reducidas revelan el desdoblamiento del máximo de difracción en torno a 31° correspondiente a la reflexión (110), así como un desplazamiento de la reflexión (103) hacia menores ángulos. Sin embargo, las variaciones observadas no pueden asignarse a un cambio de simetría de la estructura respecto a la fase 6H- $\text{BaFeO}_{2.78}$, sino a una distorsión del politipo estructural 6H como consecuencia de la distribución al azar de las vacantes aniónicas en la estructura. Es importante señalar, que en el caso de la muestra de menor contenido en oxígeno, el diagrama de difracción muestra la presencia de máximos correspondientes a BaCO_3 lo que indica formación de BaO en el proceso de reducción.

Caracterización microestructural de la muestra $\text{BaFeO}_{2.58}$

La caracterización microestructural de la muestra $\text{BaFeO}_{2.58}$ se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión.

La composición catiónica cristal a cristal del material se ha determinado por espectroscopía XEDS. Los espectros recogidos muestran una relación Ba:Fe constante y de acuerdo con la composición nominal en todos los cristales. La composición aniónica se determinó por espectroscopía EELS obteniéndose un valor de $\text{BaFeO}_{2.56}$, en acuerdo con los datos obtenido del análisis térmico ($\text{BaFeO}_{2.58}$).

Los diagramas SAED representativos de tres cristales diferentes de la muestra $\text{BaFeO}_{2.58}$ a lo largo de los ejes de zona $[001]_h$ y $[11\bar{1}]_h$ se muestran en la figura IV.31.

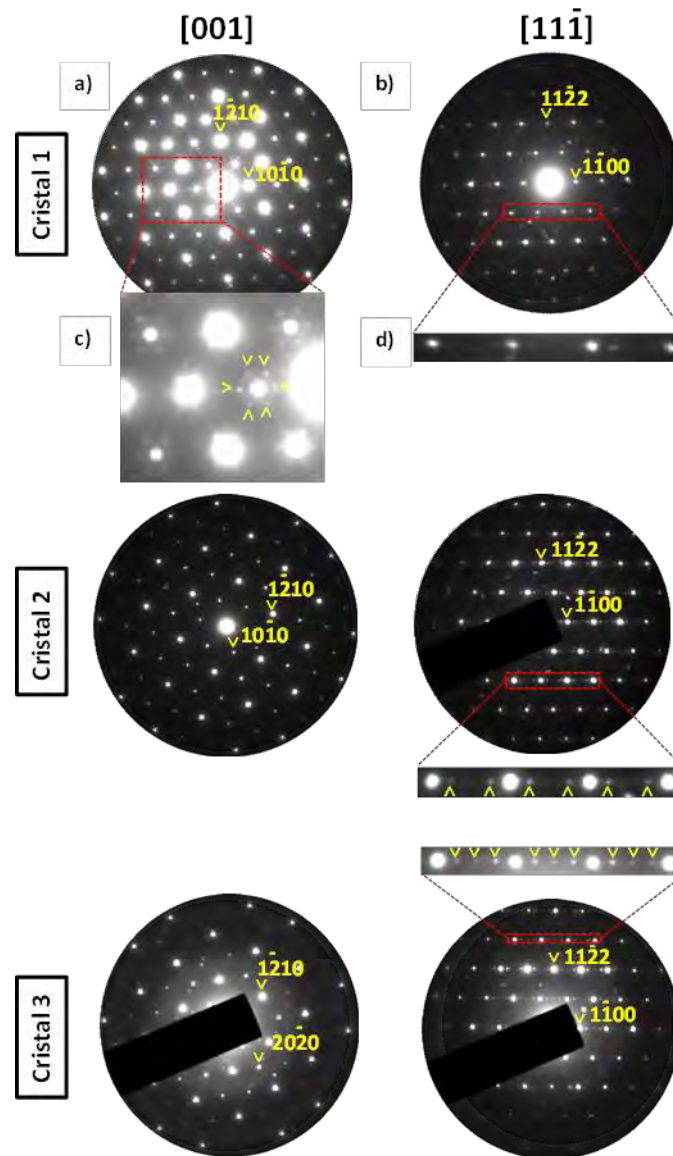


Figura IV.31. Diagramas SAED de tres cristales de la muestra $\text{BaFeO}_{2.58}$ a lo largo de los ejes de zona **a)** $[001]_h$ y **b)** $[11\bar{1}]_h$. Índices de Miller referidos a la celda hexagonal 6H.

Como puede observarse, los máximos de difracción más intensos en todos los diagramas pueden indexarse en base a una celda unidad tipo 6H, de acuerdo con la información suministrada por la difracción de rayos X. Es importante señalar que los diagramas SAED a lo largo del eje de zona $[001]_h$ muestran la presencia de un conjunto de seis reflexiones débiles que aparecen alrededor de cada reflexión principal (figura IV.31c). La presencia de estas reflexiones sugiere la existencia de diferentes dominios

estructurales. Estas reflexiones satélite no se observan con igual intensidad en todos los cristales; mientras que algunos presentan satélites bastante bien definidos (cristal 1), en otros apenas se observan (cristales 2 y 3). La presencia de estas reflexiones satélite de manera no homogénea en la fase sugiere cierto grado de desorden en la estructura respecto al tipo estructural 6H.

Es importante señalar, que en los diagramas SAED $[11-1]_h$ también se observa la presencia de reflexiones satélite que pueden indexarse con el vector de modulación $q = \frac{1}{4} \langle 1-100 \rangle^*$ (figura IV.31d). De nuevo, la intensidad de estas reflexiones varía en los distintos cristales estudiados, lo que confirma el desorden estructural en la fase.

La figura IV.32a corresponde a la imagen HRTEM de un cristal de la fase BaFeO_{2.58} a lo largo del eje de zona $[001]_h$ donde se observan variaciones de contraste (señalado por flechas) que sugieren desorden estructural en la subred aniónica respecto a la estructura 6H. Este desorden podría atribuirse a la presencia de vacantes de oxígeno distribuidas al azar en los planos cristalográficos (1-100) de la estructura 6H. La imagen HRTEM correspondiente a la proyección $[010]_h$ (figura IV.32b) permite observar orden a larga distancia a lo largo de la dirección (0001) apreciándose la secuencia de capas cúbicas y hexagonales ..cchcch... característica del tipo estructural perovskita hexagonal 6H.

El conjunto de información extraída a partir de la caracterización estructural y microestructural indica que la fase BaFeO_{2.58} presenta un estructura hexagonal tipo 6H y sugiere que se produce una ligera distorsión estructural localizada en el plano basal *ab*. En este sentido, es posible concluir que la reducción de BaFeO_{2.78} a BaFeO_{2.58} transcurre a través de un mecanismo topotáctico como consecuencia de la formación al azar de vacantes aniónicas.

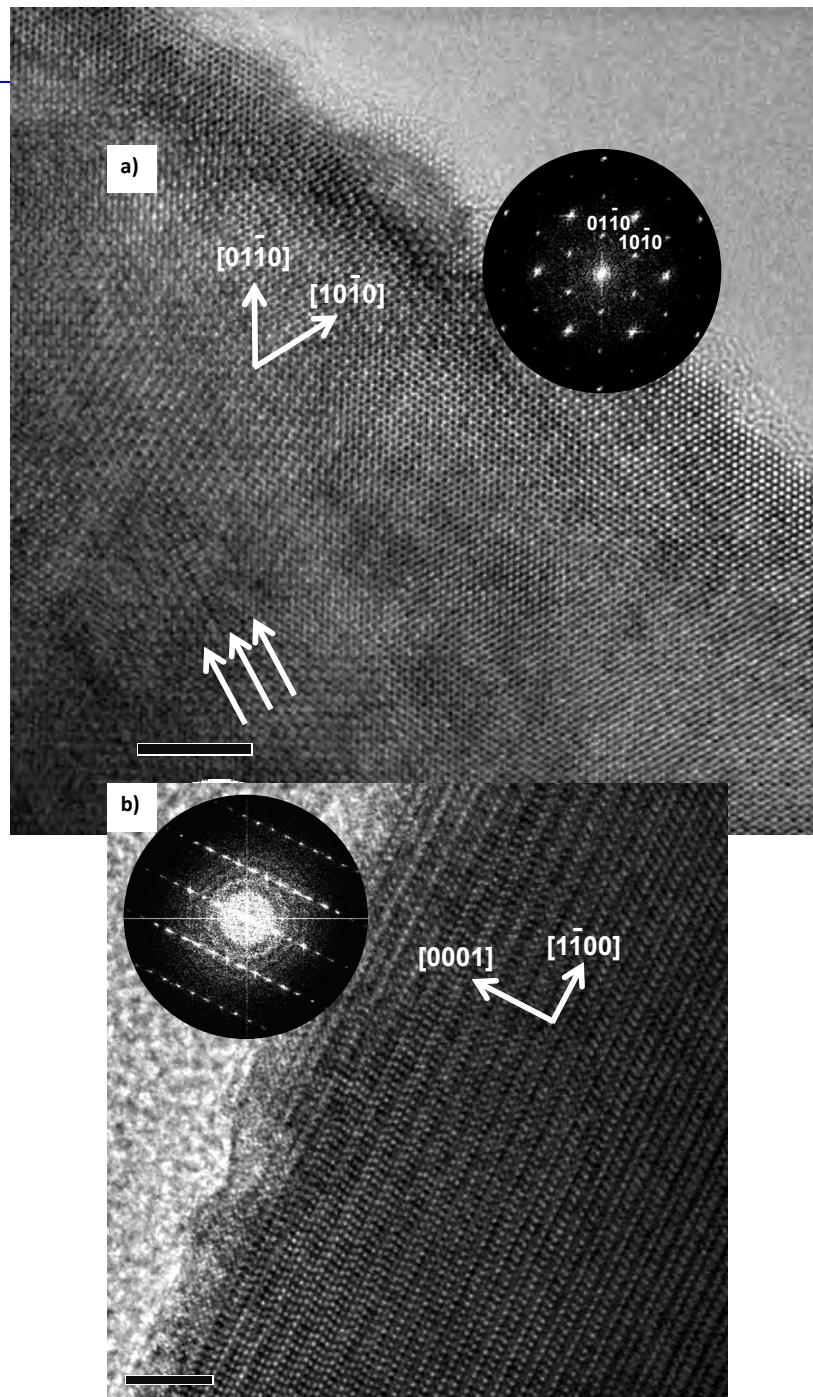


Figura IV.32. Imágenes HRTEM de un cristal representativo de la fase $\text{BaFeO}_{2.58}$ a lo largo de los ejes de zona **a)** $[001]_h$ y **b)** $[010]_h$. Se incluyen las correspondientes FFTs.

Caracterización microestructural de la muestra de composición $\text{BaFeO}_{2.45}$

La caracterización microestructural del óxido de composición nominal $\text{BaFeO}_{2.45}$ se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión. El estudio efectuado revela que este compuesto es, en realidad una mezcla de fases, puesto que se observan dos tipos cristales: aquellos en donde no se aprecia variación estructural respecto a la estructura hexagonal tipo 6H y otro conjunto representativo de cristales en los que ha observado un cierto grado de desorden estructural. A continuación, se presenta únicamente el estudio realizado sobre los cristales del segundo grupo. En la figura IV.33 se muestra una imagen de HRTEM de un cristal representativo. Además del contraste correspondiente a la estructura hexagonal tipo 6H (dominio A), se observa la presencia de dominios estructurales de con contraste diferente en nanodominios de ~ 9 nm de diámetro.

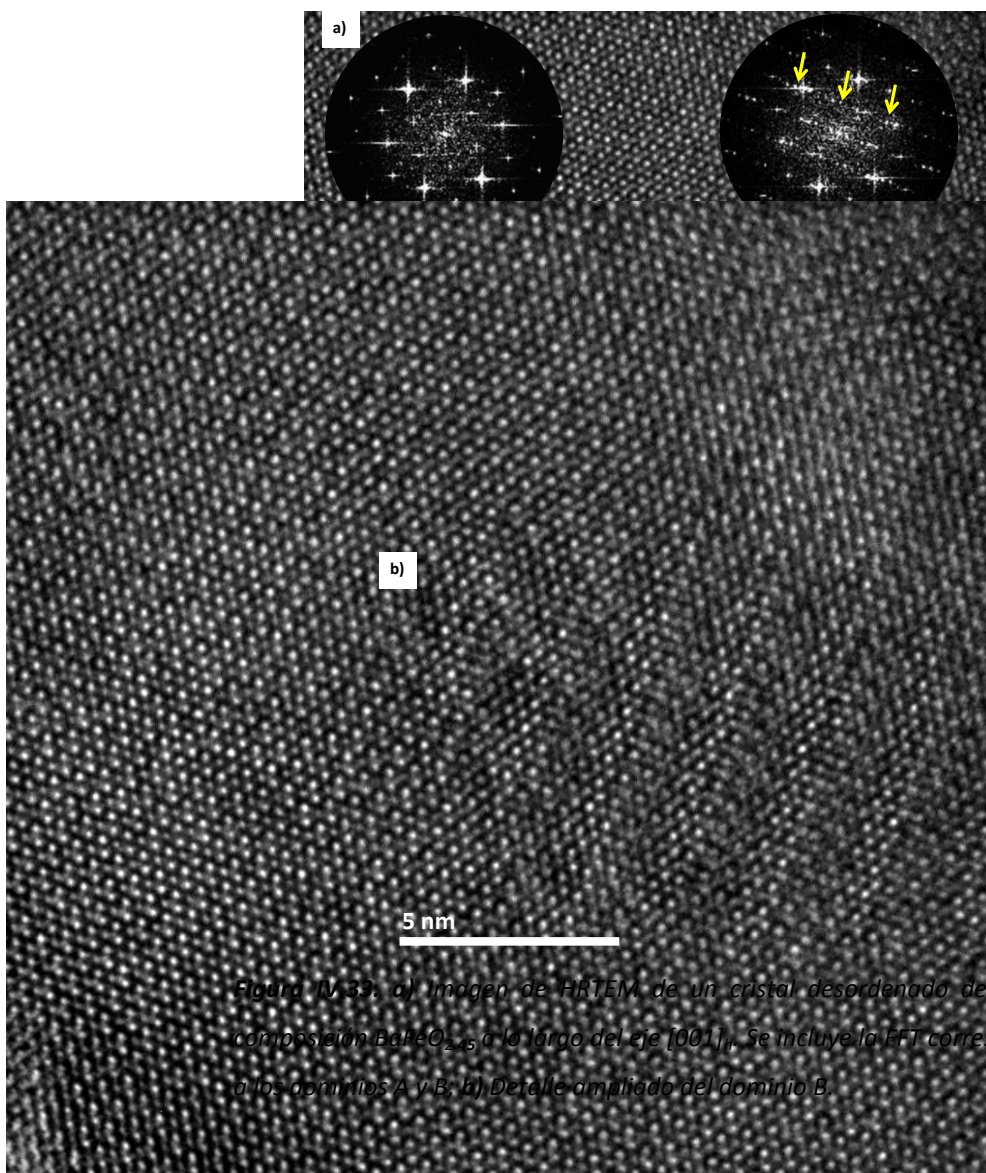


Figura IV.33. a) Imagen de HRTEM de un cristal desordenado del óxido de composición $\text{BaFeO}_{2.45}$ a lo largo del eje $[001]_h$. Se incluye la FFT correspondiente a los dominios A y B; b) Detalle ampliado del dominio B.

Este desorden observado se confirma a partir del correspondiente diagrama FFT, observándose, la aparición de reflexiones satélites extra, marcadas con flechas amarillas, a lo largo de la dirección [1-100]. Además, cabe señalar que, sorprendentemente, la composición aniónica determinada por EELS en diferentes cristales indica una composición próxima a BaFeO_{2.7}. Este dato experimental indica una composición aniónica superior al valor en contenido en oxígeno promedio determinado a partir del estudio del contenido en oxígeno en la termobalanza. Este hecho sugiere, que la muestra BaFeO_{2.45} incorpora cierta cantidad de oxígeno durante su manipulación, hecho que está de acuerdo con observaciones previas en el sistema BaFeO_{3-δ} donde se ha observado la capacidad del sistema para incorporar oxígeno en la subred aniónica debida su alta movilidad [8]. En este sentido la fase BaFeO_{2.5±δ} estaría constituida por cristales con la subred aniónica cercana a una composición 2.7 con estructura tipo 6H y cristales donde se acumula la deficiencia aniónica y que presentan alto grado de desorden cristalino. A partir de estas observaciones, se puede considerar que los cambios estructurales observados mediante difracción de rayos X sólo ocurren en determinadas regiones de los cristales donde se ha observado desorden estructural respecto a la estructura hexagonal 6H.

IV.D.2.Caracterización estructural y microestructural in situ del proceso de reducción de BaFeO_{2.78}

Microscopía electrónica in situ de alta temperatura

Con objeto de obtener información adicional acerca de la acomodación de las vacantes oxígeno durante el proceso de reducción de la fase BaFeO_{2.78}, se ha llevado a cabo la caracterización estructural a nivel local mediante la adquisición de diagramas SAED *in situ* a diferentes temperaturas. El alto vacío al que está sometida la muestra ($\sim 10^{-5}$ mbar) en el microscopio permite asimilar las condiciones de atmósfera reductora en la termobalanza. Para reproducir las condiciones de temperatura a las que se estabilizan las diferentes fases, se empleó un portamuestras de alta temperatura (Figura IV.34) equipado con un soporte de rejillas en forma de aro que está conectado con una resistencia eléctrica que permite calentar la muestra hasta 1300 °C. El estudio se ha llevado a cabo utilizando rejillas de molibdeno (p.f.= 2623 °C)

de 3 mm de diámetro. El portamuestras está conectado con un recirculador de agua que actúa como refrigerante.

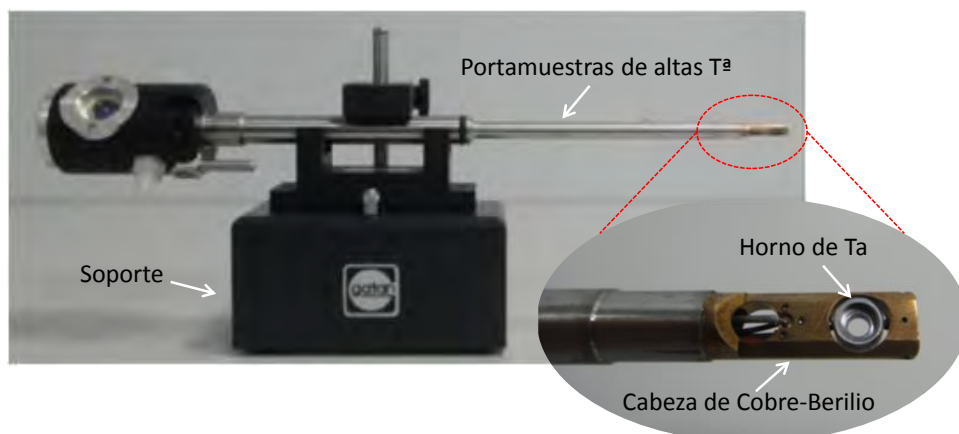


Figura IV.34. Portamuestras de simple giro modelo Gatan 628, para medidas a temperatura variable

Para reproducir en la medida de lo posible las condiciones del estudio llevado a cabo por difracción de rayos X de alta temperatura, se siguió la evolución estructural de la muestra según el esquema mostrado en la figura IV.35.

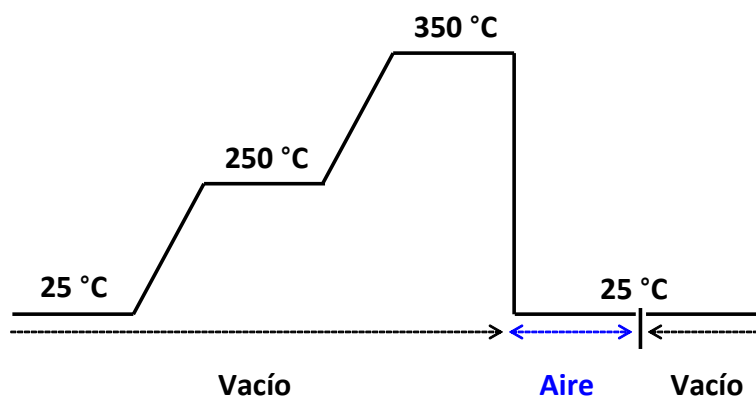


Figura IV.35. Esquema de la variación de temperatura durante el estudio *in situ* TEM de la fase $\text{BaFeO}_{2.78}$.

La figura IV.36a-b muestra los diagramas de difracción de electrones a temperatura ambiente de un cristal representativo de la fase $\text{BaFeO}_{2.78}$ a lo largo de los ejes de zona $[01-10]_h$ y $[0001]_h$, respectivamente, en los que todos los máximos de difracción pueden asignarse a la celda unidad hexagonal 6H.

Al aumentar la temperatura hasta 250 °C, se observa que aparecen reflexiones satélite extra en el diagrama SAED $[01\bar{1}0]_h$ que evolucionan con el tiempo. Los diagramas SAED recogidos tras 5 min se muestran en la figura IV.36c-d. Además, en la figura IV.36e se muestra la evolución del diagrama recogido en c transcurridos otros 5 minutos.

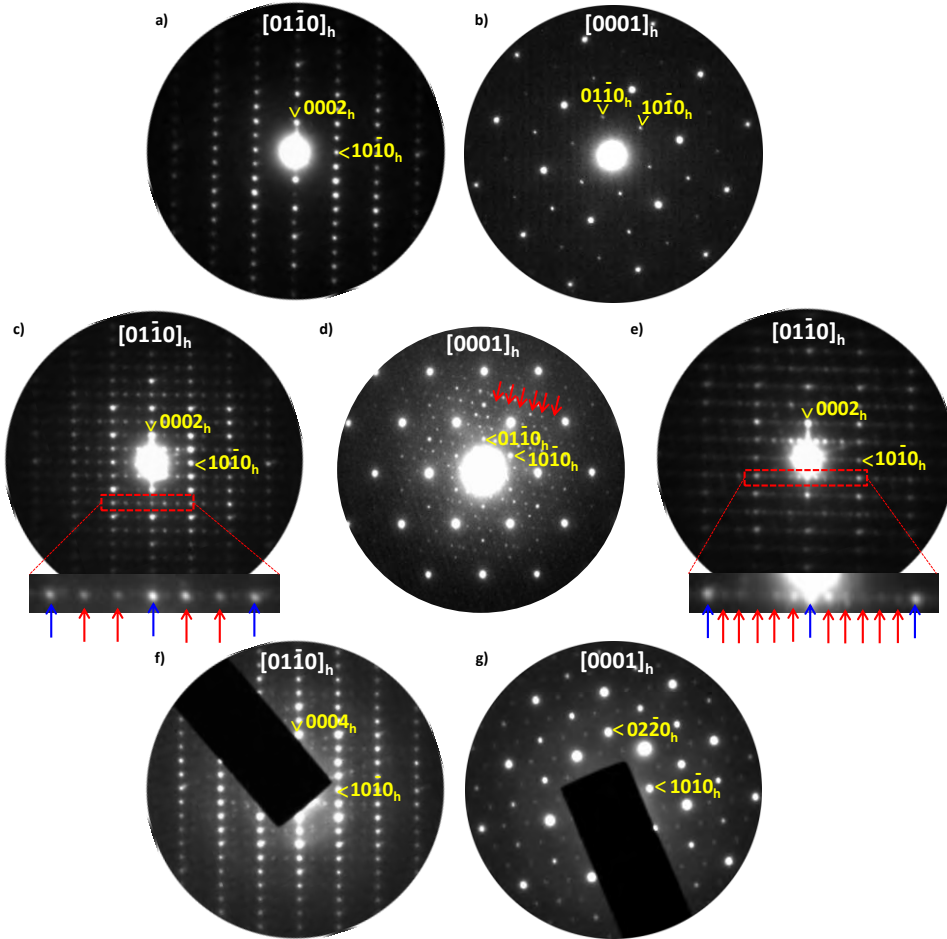


Figura IV.36.: Diagramas SAED correspondientes al experimento de alta temperatura de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$ **a)** eje de zona $[010]_h$; **b)** eje de zona $[001]_h$, a temperatura ambiente; **c)** eje de zona $[010]_h$ al cabo de 5 min a 250 °C; **d)** eje de zona $[001]_h$ al cabo de 5 min a 250 °C; **e)** eje de zona $[010]_h$ al cabo de 10 min a 250 °C; **f)** eje de zona $[010]_h$ a 350 °C; **g)** eje de zona $[001]_h$ a 350 °C.

Las reflexiones satélite observadas en el diagrama SAED $[01\bar{1}0]_h$ pueden indexarse mediante los vectores de modulación $q_c = \frac{1}{3} \langle 10\bar{1}0 \rangle^*$ para la imagen 41 c, y $q_e = \frac{1}{6} \langle 10\bar{1}0 \rangle^*$ en la imagen 36e. En este último caso, sin embargo, estos satélites son mucho más difusos y menos definidos. También se aprecia modulación de orden 6 en

los satélites que aparecen en el diagrama SAED correspondiente al plano recíproco perpendicular $[0001]_h$ (figura IV.36d). Cuando se calienta la muestra hasta 350 °C, se observa de nuevo la presencia de reflexiones satélites con modulación $q_f = \frac{1}{3} \langle 10-10 \rangle^*$, en la imagen IV.36f, o $q_g = \frac{1}{3} \langle 11-20 \rangle^*$, en la figura IV.36g.

El proceso de enfriamiento de la muestra se realiza al aire, retirando el portamuestras de la columna del microscopio, con objeto de determinar el efecto de la atmósfera oxidante sobre la muestra. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, la muestra se estudió de nuevo mediante SAED. Los diagramas SAED recogidos tras el proceso de calentamiento y enfriamiento al aire son idénticos a los registrados para la muestra inicial (figura IV.36a-b), lo que sugiere que el proceso de pérdida de oxígeno es reversible.

En vista de los resultados obtenidos, cabe preguntarse si existe alguna evolución sistemática de las vacantes de oxígeno que den lugar a la variedad de modulaciones estructurales observadas. Sin embargo, no se ha encontrado una indexación adecuada para este conjunto de reflexiones satélite basada en la estructura hexagonal 6H de partida. En este sentido, las superestructuras observadas parecen ser debidas al movimiento de los átomos de oxígeno dentro del cristal junto con su migración fuera del mismo. Una suposición implícita es que el ordenamiento de las vacantes de oxígeno se debe al efecto del haz electrónico.

Las imágenes TEM a bajos aumentos del cristal estudiado durante este experimento permiten comprobar que no se produce ningún cambio a nivel morfológico tras el proceso de calentamiento a 350 °C y posterior enfriamiento al aire (figura IV.37).

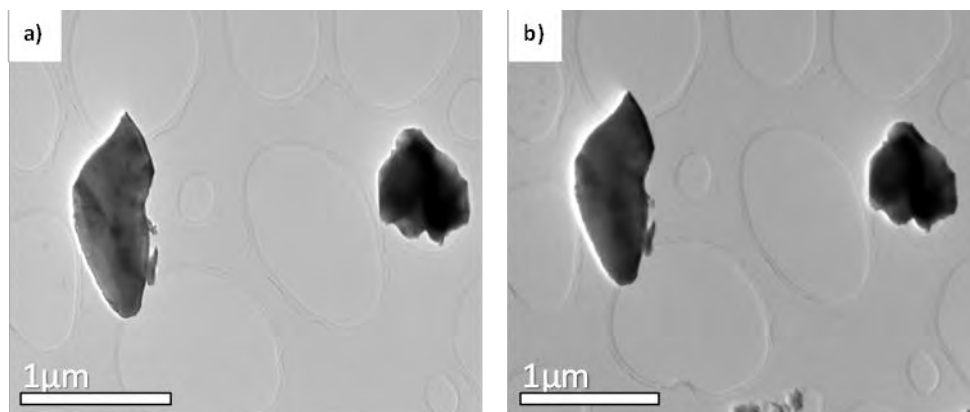


Figura IV.37. Imágenes TEM de los cristales estudiados en el proceso de reducción a **a)** 25 °C y **b)** 350 °C.

Cabe destacar que en todos los casos, y a pesar de los cambios de las posiciones de las reflexiones satélites, nunca se observan dispersiones difusas, lo que descarta la posibilidad de la formación de algún tipo de orden de corto alcance. El hecho de que la intensidad extra difractada se forma invariablemente como reflexión de difracción indica, sin embargo, que la distribución de los átomos de oxígeno que migran del cristal está lejos de ser aleatoria, sino que obedece a una clara distribución tridimensional. También se puede destacar que el parámetro c de la celda base hexagonal tipo 6H se mantiene durante todo el proceso de reducción, lo que justificaría la conservación de la estructura base. A partir de esta caracterización, de nuevo se confirma que la reversibilidad del proceso de reducción de este material así como de la movilidad de los átomos de oxígeno permite considerar su posible actividad en procesos de absorción y desorción de oxígeno que se describe en el capítulo V.

Desde el punto de vista estructural, la posible capacidad catalítica en procesos de absorción y desorción de oxígeno del material $\text{BaFeO}_{2.78}$ está directamente ligada a la capacidad de su estructura cristalina para ceder oxígeno sin que se produzcan cambios estructurales importantes que favorezcan la reincorporación de ese oxígeno para su uso como catalizador en continuo. La caracterización llevada a cabo permite establecer que la reducción de la fase $\text{BaFeO}_{2.78}$ hasta las fases $\text{BaFeO}_{2.58}$ y $\text{BaFeO}_{2.45}$ ocurre a través de un proceso topotáctico y reversible. Efectivamente, en la figura IV.38 se muestra el estudio termogravimétrico que pone de manifiesto la reversibilidad de este proceso topotáctico. La fase de partida $\text{BaFeO}_{2.78}$ se reduce a un óxido de composición

$\text{BaFeO}_{2.5}$ y se oxida, de acuerdo con su diagrama de difracción de rayos X, a una fase isoestructural a la de partida, tipo 6H, con un ligero contenido en oxígeno menor que el inicial ($\text{BaFeO}_{2.70}$).

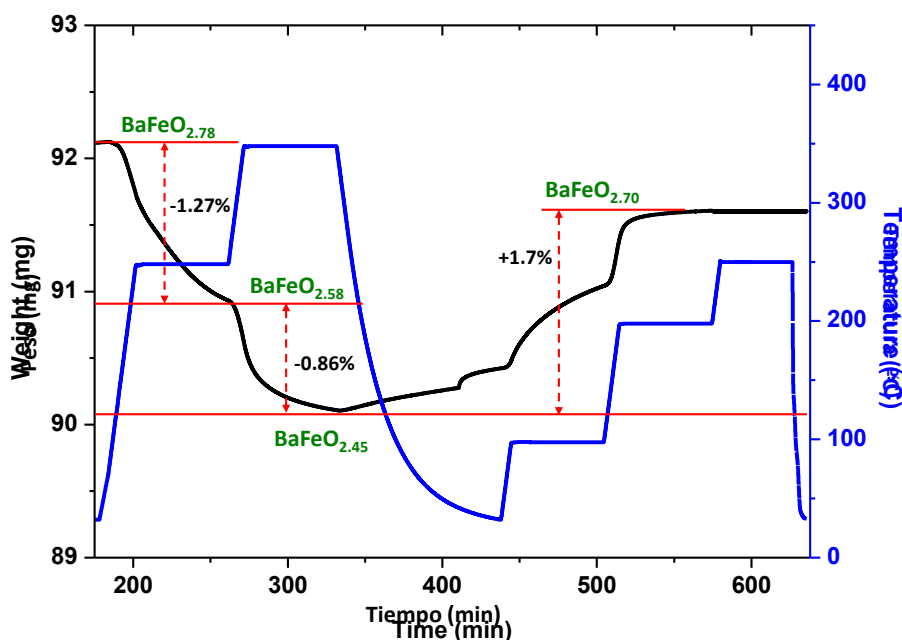


Figura IV.38. Proceso redox de la fase $\text{BaFeO}_{2.78}$

Con objeto de determinar si la reversibilidad del proceso redox afecta a la cristalinidad y estructura de la fase $\text{BaFeO}_{2.78}$ de partida se ha llevado a cabo su caracterización microestructural *in situ* mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión a alta temperatura.

Difracción de rayos X in situ de alta temperatura.

Con el fin de estudiar las posibles transiciones de fase que pueda sufrir la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$ al aumentar la temperatura, se ha realizado un estudio por difracción de rayos X entre 25 y 400 °C. El experimento llevado a cabo en un difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD en configuración θ - θ con cámara de alta temperatura Antón Para HTK2000 utilizando portamuestras de platino. Los difractogramas se recogieron para valores de 2θ entre 10° y 80°, con un tamaño de paso de 0.0167° y un tiempo de recogida de 50.165 s/paso. La radiación empleada fue Cu ($K\alpha$) ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Todos los difractogramas se midieron en las mismas condiciones de rango, tamaño y tiempo, adquiriendo difractogramas cada 25 °C.

El estudio en función de la temperatura se ha realizado a través de dos experimentos:

Experimento 1: en este caso, la muestra se calentó desde 25 a 400 °C y se enfrió de nuevo hasta temperatura ambiente en condiciones de vacío ($\sim 10^{-4}$ mbar). El conjunto de difractogramas obtenidos se muestra en la figura IV.39.

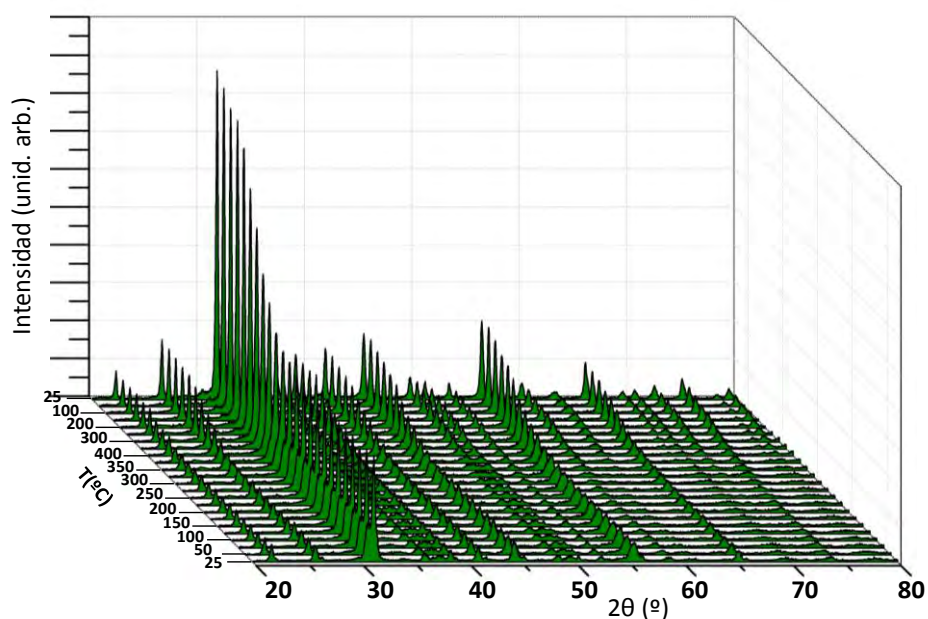


Figura IV.39. Diagramas de difracción de rayos X de la fase $\text{BaFeO}_{2.78}$ obtenidos a diferentes temperaturas en vacío

Con objeto de determinar si la reversibilidad del proceso redox afecta a la cristalinidad y estructura de la fase $\text{BaFeO}_{2.78}$ de partida se ha llevado a cabo su caracterización microestructural *in situ* mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión a alta temperatura.

La Figura IV.40a muestra la evolución de la reflexión (110) en el proceso de calentamiento y enfriamiento a vacío. Como se puede observar, aunque no se observan variaciones significativas durante el calentamiento, el máximo más intenso de la fase comienza a ensancharse y finalmente se divide en dos reflexiones durante el proceso de enfriamiento. Esto sugiere la estabilización de una fase distinta a la inicial tras el ciclo térmico en vacío. La figura IV.40b muestra la evolución de la reflexión (110) de difracción inicial y final a temperatura ambiente, así como a 400 °C. Las diferencias

en la posición y el número de máximos de difracción son claras, evidenciando que durante el proceso de enfriamiento tiene lugar una transformación de fase.

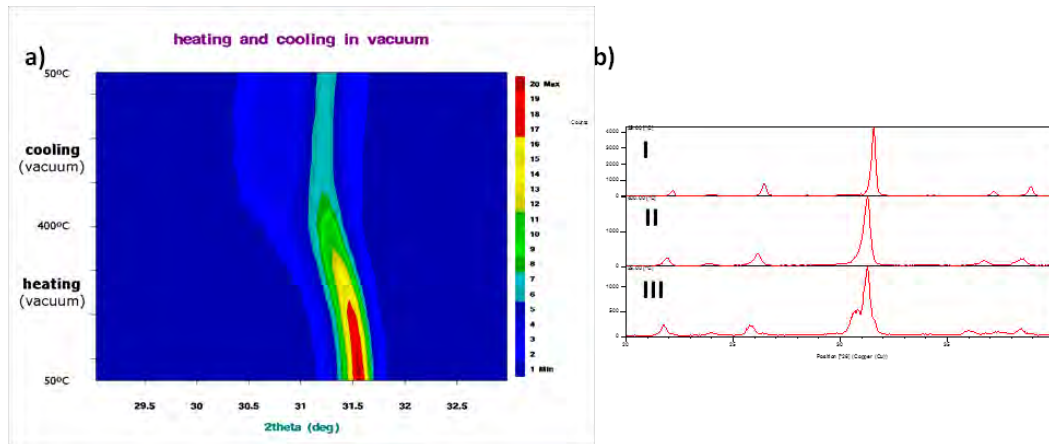


Figura IV.40. a) Evolución de la reflexión (110) de la fase $\text{BaFeO}_{2.78}$ en función de la temperatura entre 25 y 400 K **b)** detalle de la reflexión (110) a temperatura ambiente (I) inicial (II) final y (III) a 400 °C.

Experimento 2: como en el caso anterior la muestra se calienta en vacío desde temperatura ambiente, pero al alcanzar los 400 °C, se introduce oxígeno en la cámara manteniendo la corriente de oxígeno durante el proceso de enfriamiento. El conjunto de difractogramas obtenidos en el rango angular de interés ($21 \leq 2\theta \leq 32$) se muestra en la figura IV.41.

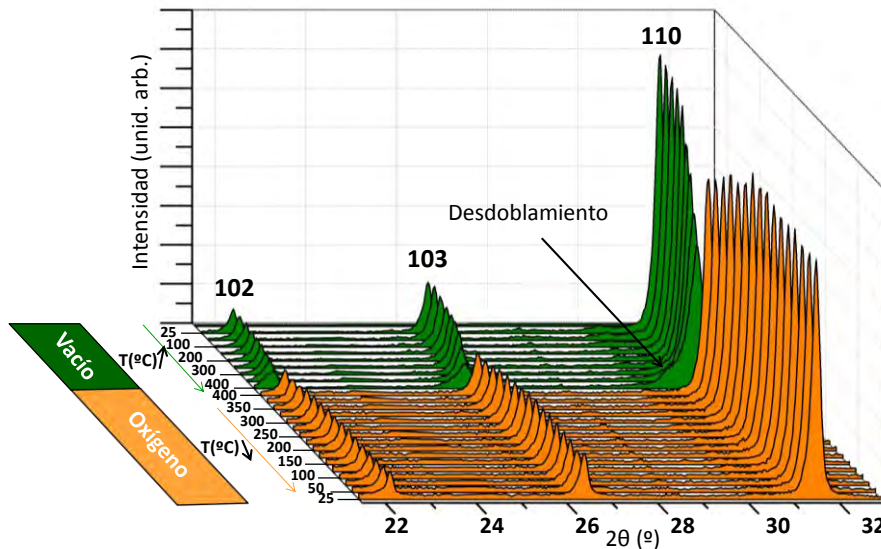


Figura IV.41. Diagramas de difracción de rayos X de la fase $\text{BaFeO}_{2.78}$ obtenidos a diferentes temperaturas en vacío durante el proceso de calentamiento (verde) y en atmósfera de oxígeno durante el enfriamiento (naranja).

La Figura IV.42a muestra la evolución de la reflexión (110) en el proceso de calentamiento y enfriamiento a vacío. En este caso el comportamiento de la muestra es claramente diferente al observado en el experimento 1. A pesar de que se observa ensanchamiento de máximo a 400 C, al introducir la atmósfera de oxígeno durante el proceso de enfriamiento se recupera la estructura de la fase de partida como evidencia la evolución de la reflexión (110) recogida en la figura IV.42b.

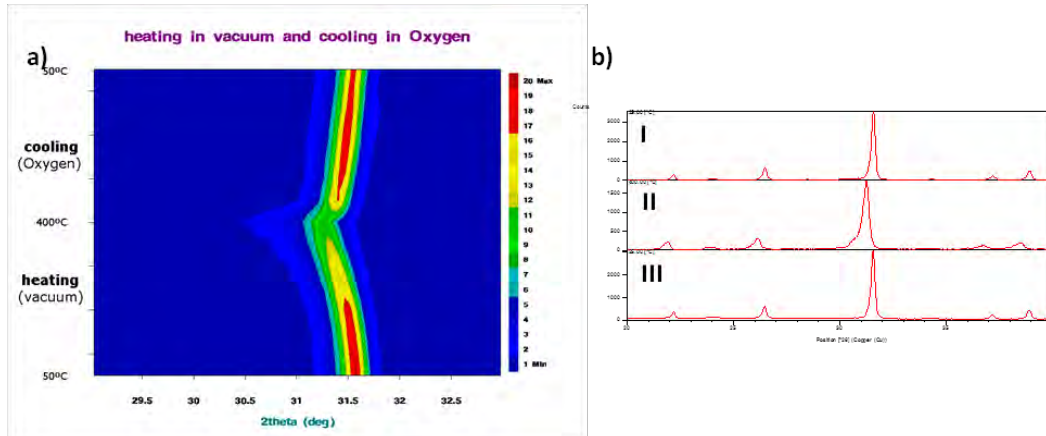


Figura IV.42. a) Evolución de la reflexión (110) de la fase $\text{BaFeO}_{2.78}$ en función de la temperatura entre 25 y 400 K a vacío durante el proceso de calentamiento y en atmósfera de oxígeno durante el proceso de enfriamiento **b)** detalle de la reflexión (110) a temperatura ambiente (I) inicial (II) final y (III) a 400 °C.

Como se ha comentado anteriormente, el desdoblamiento de la reflexión (110) no corresponde a una transición estructural que dé lugar a una fase descrita en el sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, sino que parece deberse a una distorsión de la estructura hexagonal 6H. El experimento llevado a cabo mediante calentamiento a vacío y enfriamiento en atmósfera de oxígeno es el que mejor reproduce las condiciones experimentales de un hipotético proceso catalítico de absorción y desorción de oxígeno. El ensanchamiento del máximo (110) durante el proceso de calentamiento a vacío sugiere que la muestra, efectivamente, pierde oxígeno generando vacantes distribuidas al azar en la subred aniónica, provocando la distorsión estructural respecto a la estructura 6H. Además, el hecho de que se recupere la forma e intensidad de los máximos durante el proceso de enfriamiento en atmósfera de oxígeno sugiere que la muestra recupera todo el contenido en oxígeno perdido para estabilizar de nuevo la estructura inicial. Una consecuencia de la reversibilidad del proceso de reducción de este material, así como de la movilidad de los átomos de oxígeno, es su posible actividad en procesos de

absorción y desorción de oxígeno, por lo que se ha llevado a cabo un estudio de la actividad catalítica de la especie $BaFeO_{2.78}$, que se describe en el capítulo V.

IV.E. Fases de composición $BaFeO_{2.50+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.02$)

Dada la importancia que presentan las perovskitas con vacantes aniónicas como posibles catalizadores, se han preparado muestra $BaFeO_{2.50+\delta}$ con alta tasa de deficiencia aniónica. Para ello, se ha calcinado el precursor obtenido mediante el método sol-gel, en diferentes atmósferas reductoras a 1200 °C.

Como se indicó anteriormente, los diagramas de difracción de rayos X de la muestra $BaFeO_{3-\delta}$ muestran un cambio estructural notable por encima de 800 °C (figura IV.43). Este cambio se atribuye a la disminución del contenido en oxígeno de la muestra al someterla a altas temperaturas en atmósferas no oxidantes.

En la figura IV.43 se recogen los diagramas de difracción de las muestras obtenidas al calcar el precursor obtenido por el método sol-gel a 1200 °C al aire, en atmósfera de Argón y en atmósfera de Nitrógeno. En todos los casos, los máximos de difracción pueden indexarse en el sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1/c$ y parámetros de red $a= 6.9690$ Å, $b= 11.7240$ Å, $c= 23.4310$ Å y $\beta=98.74^\circ$ [9].

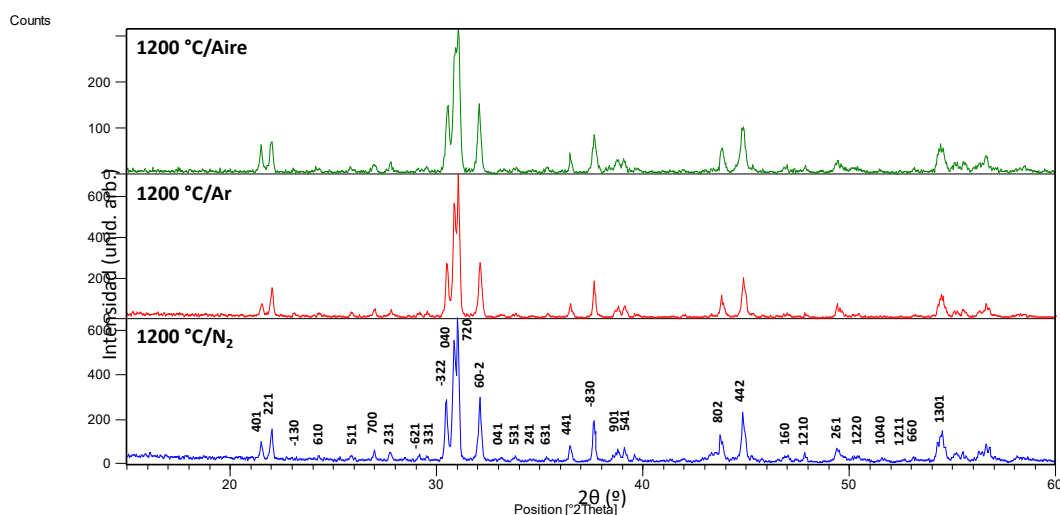


Figura IV.43. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras $BaFeO_{2.50+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.02$) obtenidas por calcinación a 1200 °C en diferentes atmósferas.

Es importante señalar que, a pesar de la similitud de los diagramas de difracción, se observan diferencias sutiles en los máximos de difracción correspondientes a las reflexiones (040) y (720) en el diagrama de la muestra preparada en aire (verde) respecto a las preparadas en atmósfera inerte. Esto puede deberse a la presencia de un cierto desorden a nivel estructural en esta fase. Para analizar en detalle estas diferencias se ha llevado a cabo la caracterización estructural de las muestras obtenidas en aire y en nitrógeno mediante SAED y HRTEM.

IV.E.1. Fase $\text{BaFeO}_{2.52}$ obtenida en aire

La figura IV.44 corresponde al diagrama SAED de un cristal representativo de la muestra de composición $\text{BaFeO}_{2.52}$ obtenida en aire a 1200 °C a lo largo del eje de zona $[001]_c$, en el que se observan máximos intensos que se asignan de acuerdo con una perovskita cúbica de parámetro $a_c = 4.1 \text{ \AA}$ y otras reflexiones de menor intensidad que triplican las dos direcciones 100_c y 010_c de la celda cúbica. El perfil de intensidades a lo largo de la dirección 100_c indica que la distancia entre los máximos de menor intensidad, 12.2 Å, corresponde a la familia de planos (002) de la celda monoclinica.

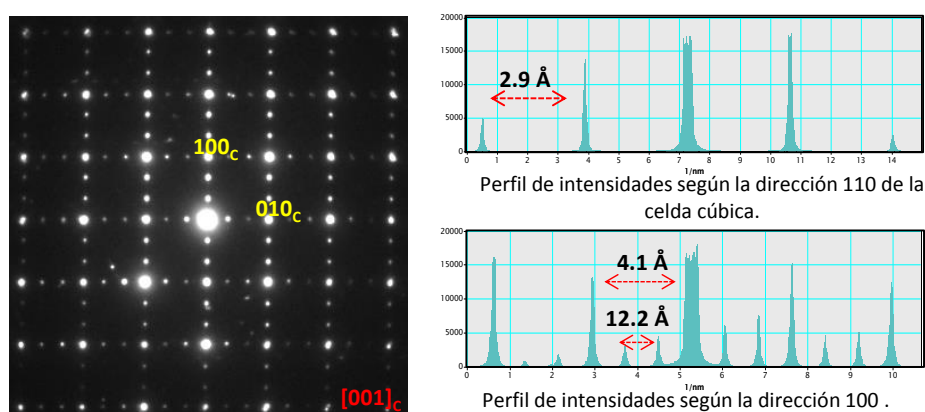


Figura IV.44. Diagrama de difracción de electrones a lo largo del eje de zona $[001]_c$ de la fase $\text{BaFeO}_{2.52}$ y perfiles de intensidad a lo largo de las direcciones (110) y (100).

En la figura IV.45 se muestra el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[1-1-3]_c$. En ella se puede distinguir, al igual que en el diagrama anterior, dos conjuntos de reflexiones, uno de mayor intensidad que se indexa de acuerdo con el sistema cúbico, y otro conjunto de reflexiones débiles que corresponderían con la superestructura

monoclónica, característica de esta fase. La distribución de las reflexiones débiles en direcciones giradas 60° entre sí, sugiere la existencia de dominios superpuestos que originan la superestructura monoclónica.

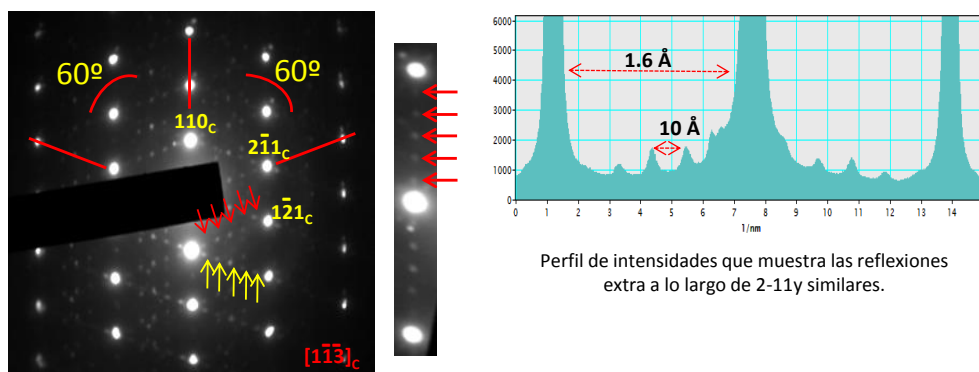


Figura IV.45. Diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[1-1-3]_c$ de la fase $\text{BaFeO}_{2.52}$, y perfil de intensidad a lo largo de la dirección $(2-11)$.

La figura IV.46 recoge un tercer diagrama SAED de la misma muestra a lo largo del eje de zona $[1-1-1]_c$, donde aparecen máximos inconmensurables cuya indexación no ha sido posible. La presencia de estos máximos extra puede ser debida a algún tipo de desorden microestructural como la presencia de vacantes de oxígeno desordenadas y/o la de dominios estructurales. y/o la de dominios estructurales.

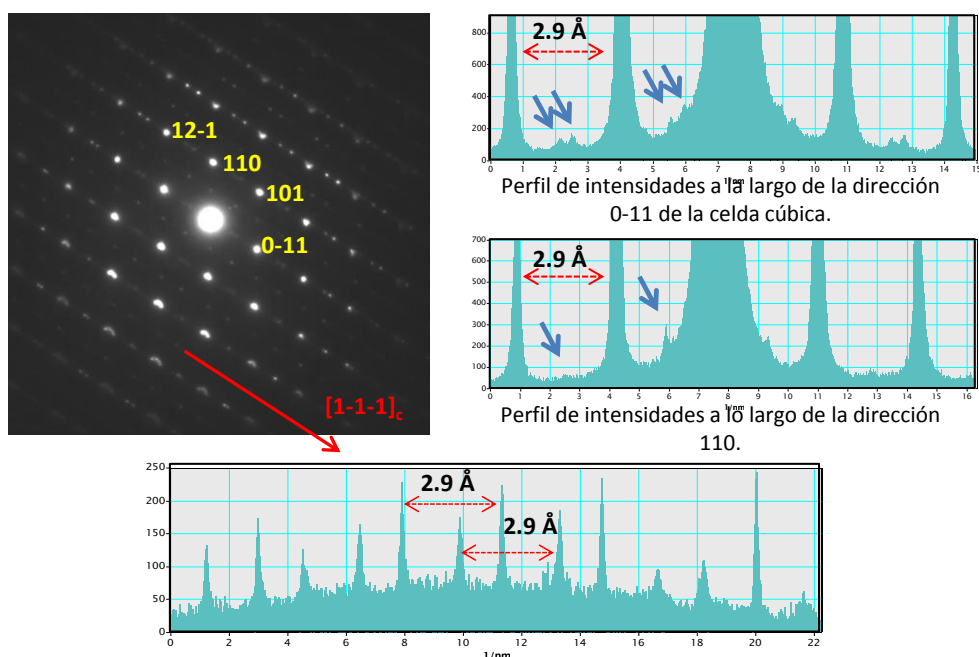


Figura IV.46. Diagrama de SAED de la fase $\text{BaFeO}_{2.52}$ a lo largo del eje de zona $[1-1-1]_c$ con perfiles de intensidad a lo largo de diferentes direcciones.

Con objeto de estudiar posibles fenómenos de orden-desorden en la red cristalina se ha realizado el estudio de la muestra mediante HRTEM. La figura IV.47 muestra la imagen obtenida a lo largo del eje $[1-1-1]_c$.

Esta imagen pone de manifiesto que la fase $\text{BaFeO}_{2.52}$ está constituida por diferentes dominios, indicados como A, B y C. La FFT del dominio B (figura IV.47c) sólo presenta los máximos correspondientes al sistema cúbico, mientras en los dos dominios A y C, se puede ver unas líneas difusas (indicadas con flechas en las figuras IV.47 b y d), sugiriendo el intercrecimiento, en estas zonas, de la superestructura monoclinica dentro de la celda cúbica considerada como la celda básica.

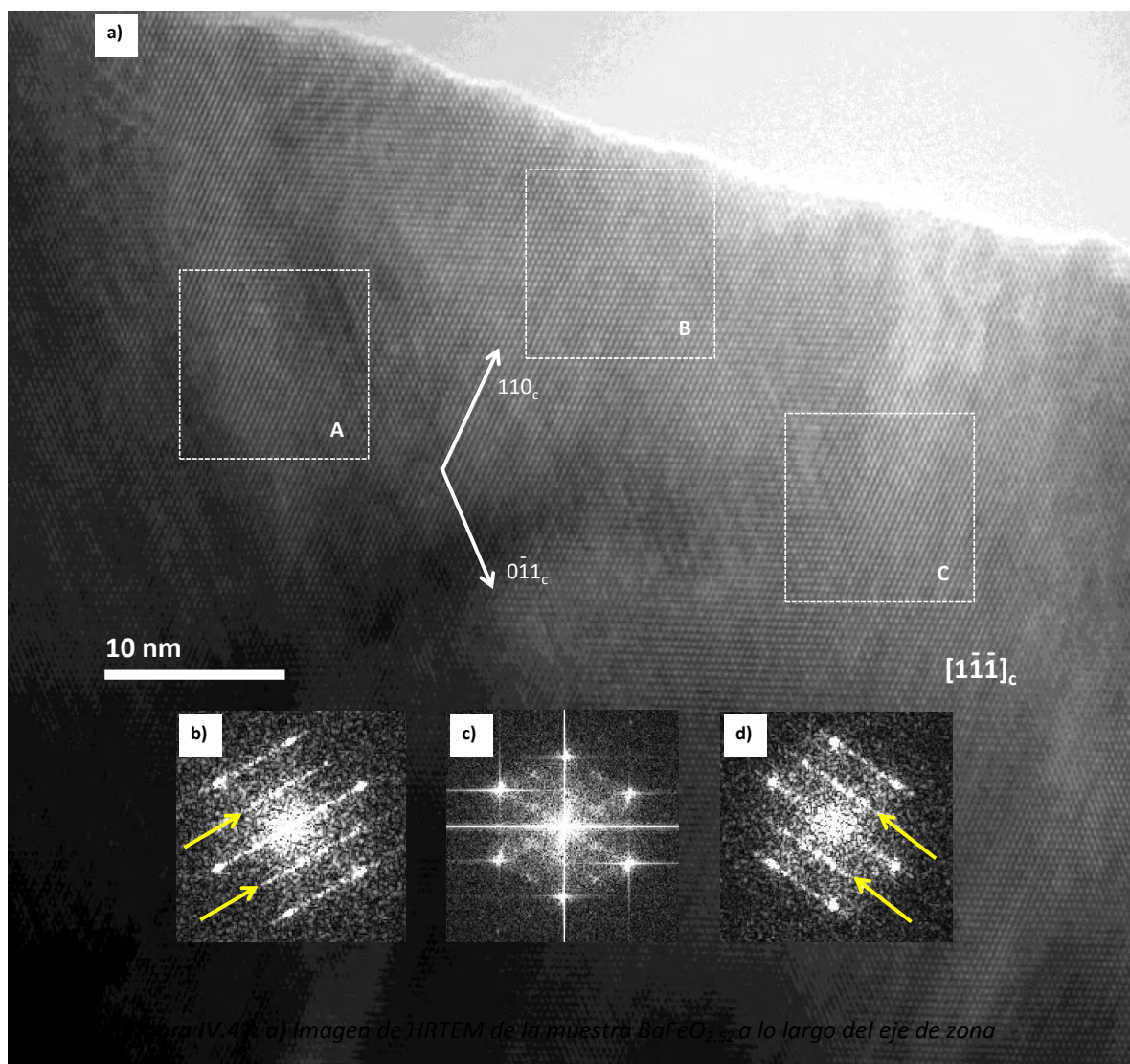


Figura IV.47: a) Imagen de HRTEM de la muestra $\text{BaFeO}_{2.52}$ a lo largo del eje de zona $[1-1-1]_c$; FFT de los dominios b) A, c) B y d) C.

IV.E.2. Fase $\text{BaFeO}_{2.50}$, obtenida en nitrógeno

La muestra obtenida por calcinación a 1200 °C en atmósfera de nitrógeno presenta una composición nominal $\text{BaFeO}_{2.50}$. Los resultados de su caracterización por difracción de electrones se recogen en la figura IV.48.

Estos diagramas están formados por dos conjuntos de reflexiones, unas de mayor intensidad y que se indexan, como en el caso anterior, de acuerdo con la celda cúbica de la perovskita, y un segundo conjunto de reflexiones de menor intensidad indexadas en la superestructura monoclinica descrita en el apartado anterior.

Así, el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[100]_m$, muestra la presencia de un conjunto de 14 reflexiones de intensidades débiles que dividen la dirección $(211)_c$ con un espaciado de 23 Å, coincidente con el parámetro c de la celda monoclinica. [10, 11].

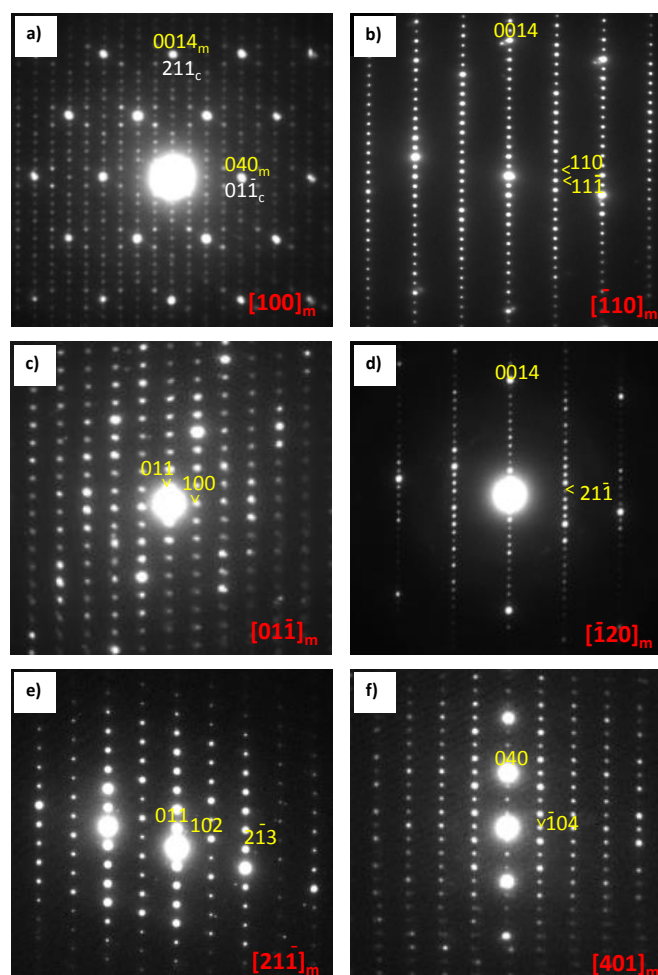


Figura IV.48. Diagramas SAED de la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$ a lo largo de los ejes de zona: **a)** $[100]_m$; **b)** $[-110]_m$; **c)** $[01-1]_m$; **d)** $[-120]_m$; **e)** $[21-1]_m$ y **f)** $[401]_m$.

En la figura IV.49. se muestra la imagen HRTEM a lo largo del eje $[01\bar{1}]_m$. Puede observarse un cristal ordenado con periodicidades de 10.4 y 6.8 Å correspondientes a las distancias interplanares d_{011m} y d_{100m} que presentan un buen acuerdo con la celda monoclinica observada tanto por difracción de rayos X como de electrones.

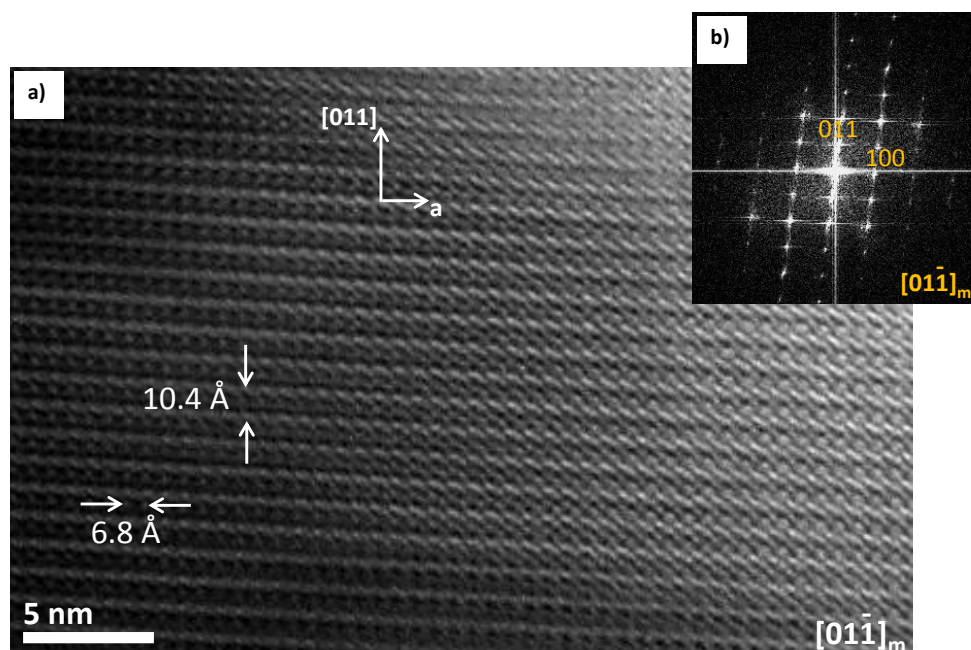


Figura IV.49. a) Imagen HRTEM a lo largo del eje de zona $[01\bar{1}]_m$ de la fase $\text{BaFeO}_{2.50}$; **b)** FFT de la imagen.

Bibliografía

- [1] J.C. Grenier, A. Wattiaux, M. Pouchard, P. Hagenmuller, M. Parras, M. Vallet, J.M. Gonzalez-Calbet, M.A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.*, **80**, 6-11 (1989).
- [2] M. Parras, M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet, J.C. Grenier, *J. Solid State Chem.*, **83**, 121-131 (1989).
- [3] I. Gil de Muro, F.A. Mautner, M. Insausti, L. Lezama, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.*, **37**, 3243-3251 (1998).
- [4] J. Akimbo, Y. Goroh, Y. Oosawa, *Acta Cryst.* **C50**, 160-161 (1994).
- [5] M. Parras, L. Fournes, J.C. Grenier, M. Pouchard, M. Vallet, J.M. Gonzalez-Calbet, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **88**, 261-268 (1990).
- [6] A.J. Jacobson, *Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **32**, 1083-1087 (1976).

- [7] J. Kirkland, R. F. Loane, J. Silcox, *Ultramicroscopy*, **23**, 77-96 (1987).
- [8] M. Sun, Y. Jiang, F. Li, M. Xia, B. Xue, D. Liu, *Materials Transactions*, **51**, 1981-1989 (2010).
- [9] J.M. Gonzalez-Calbet, M. Parras, M. Vallet-Regi, J.C. Grenier, *J. Solid State Chem.* **86**, 149-159 (1990).
- [10] K. Maeda, D. Lu, K. Domen, *ACS Catal.*, **3**, 1026-1033 (2013).
- [11] S. Komornichi, L. Fournees, *Mat. Res. Bull.*, **16**, 967-973 (1983).

***V. Comportamiento catalítico del
sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ($0.22 \leq \delta \leq 0.5$)***

V.A. Introducción y objetivos

Los primeros estudios catalíticos sobre perovskitas, publicados a principios de los años 70, describían propiedades catalíticas interesantes en procesos de oxidación y reducción de NO_x , lo que permitiría sustituir los metales del grupo del platino (MGPs) por perovskitas en los conversores catalíticos en los escapes de los automóviles [1-4].

Hoy en día, las perovskitas se consideran como alternativas serias para MGPs en diversas aplicaciones catalíticas, principalmente debido a su facilidad de síntesis y su bajo coste en comparación con los MGP, así como a la extraordinaria capacidad de su estructura para adaptar una amplia gama de elementos sustituyentes y dopantes, lo que permite acomodar sus propiedades para una mejor orientación de sus aplicaciones. Aunque los óxidos tipo perovskita no se han aplicado en la industria hasta la fecha, su fácil disponibilidad, la amplia aplicación y las propiedades físico-químicas especialmente controlables, les permiten ser postulados como candidatos adecuados para la investigación en catálisis [5].

Con objeto de permitir la aplicación de las perovskitas en catálisis, donde la superficie juega un papel importante, se han desarrollado varios métodos sintéticos dirigidos a la mejora de las pobres propiedades texturales de perovskitas obtenidas por el método cerámico [6, 7]. De acuerdo con la ruta de síntesis, se pueden obtener materiales que tienen una superficie específica muy alta y que muestren comportamientos redox muy diferentes, variada movilidad de oxígeno, etc.; todos estos factores tienen un gran impacto en la actividad catalítica. En consecuencia, se han hecho esfuerzos importantes para disminuir el tamaño de partícula mediante el desarrollo de rutas de síntesis más eficientes, tales como coprecipitación [4, 8], complejación [9, 10], método sol-gel [11] o molienda mecánica de alta energía [12, 13].

Desde los primeros trabajos publicados sobre esta clase de materiales [2, 5], se observó que las perovskitas a base de manganeso y cobalto presentan mayor actividad catalítica en reacciones de oxidación, lo que explica la amplia gama de publicaciones desarrollada a partir de composiciones puras o sustituidas de dichos metales [14-16]. A título de ejemplo, los óxidos mixtos derivados del tipo estructural perovskita PrCoO_3 y

$\text{Nd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$, se consideran como potenciales alternativas al Pt en los convertidores catalíticos de escape, debido, principalmente, a su estabilidad térmica y su resistencia al azufre en comparación con los catalizadores comerciales de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [2, 4]. Además, se ha demostrado que los catalizadores basados en la disolución sólida tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ logran una conversión de NO a NO_2 más alta que la de los catalizadores basados en Pt [17].

Perovskitas con La en la subred catiónica A de la perovskita, como LaCoO_3 , LaMnO_3 y LaFeO_3 , pueden mejorar su comportamiento catalítico al modificar el estado de oxidación medio del catión B, sustituyendo una pequeña fracción del catión que ocupa la posición A por otros como Ba, Ce o Sr [18], para los cuales se ha estudiado su comportamiento en la oxidación de CO e hidrocarburos [17, 19].

El CO es un contaminante principal que se forma por combustión incompleta de la gasolina en motores de automoción. Su oxidación a CO_2 se convierte en una cuestión esencial para la purificación del aire en el control de las emisiones del parque automovilístico.

El oro con tamaño de partícula manométrico se considera, en la actualidad, el catalizador más eficaz para reducir los niveles de emisión de CO [20]. Sin embargo, es muy caro y presenta el problema de desactivación bajo las condiciones de reacción, lo que limita su uso industrial. Por lo tanto, muchos investigadores han intentado desarrollar catalizadores de más económicos y eficaces contra la contaminación ambiental, para remplazar los graves inconvenientes que presentan los catalizadores de oro. Por este motivo, los óxidos de tipo perovskita con metales de la primera serie de transición, como Co, Mn y Fe, están atrayendo una atención considerable debido a su alta actividad catalítica y estabilidad térmica en estos procesos [14, 15].

La oxidación catalítica de CO se ha utilizado como modelo de reacción con objeto de correlacionar la actividad catalítica observada en óxidos tipo perovskita con el estado electrónico de los iones de metales de transición [21-23] o con los defectos presentes en estos compuestos [24]. Muchos investigadores han sugerido que las vacantes de oxígeno en la perovskita juegan un papel importante en la oxidación catalítica, aunque todavía hay debate sobre el origen de dicha actividad [14, 25-30].

Recientemente [31], se ha confirmado que las manganitas y cobaltitas son materiales muy activos en la oxidación de CO. Sin embargo, la sustitución parcial de Mn o Co, así como la sustitución parcial del catión A (generalmente un lantánido) pueden mejorar la actividad catalítica y la estabilidad del material [32].

Sobre la base de estas ideas, nuestro interés se ha dirigido al estudio de la actividad catalítica de óxidos mixtos del sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ($0.22 < \delta < 0.5$), preparados por el proceso sol gel, puesto que presentan una importante deficiencia de oxígeno con respecto al tipo estructural perovskita y admiten un amplio margen de variación en la subred aniónica para determinados valores de δ sin modificar la estructura media del politipo 6H.

Entre las perovskitas cúbicas anteriormente mencionadas, el LaFeO_3 y las correspondientes ferritas dopadas son, generalmente, menos activas que las perovskitas de Mn y Co, frente a la oxidación de CO [31]. Debido a la alta disponibilidad y bajo precio de los precursores de hierro, el interés de las ferritas se ha mantenido en el tiempo, buscando estrategias para estabilizar en estos sistemas cúbicos el hierro en estados de oxidación (III) y (IV), considerado como un requisito previo para una buena actividad catalítica del material. Sin embargo, así como en el LaMnO_3 , la sustitución de La por Ca va acompañada de la correspondiente oxidación de Mn(III) a Mn(IV) manteniéndose la subred aniónica completa [33], las variaciones de composición en las ferritas cúbicas transcurren por otro mecanismo. Efectivamente, al sustituir La por Ca en la ferrita de La, estas variaciones se acomodan por formación de vacantes oxígeno ya que, en este caso, el Fe(III) mantiene su estado de oxidación pero disminuye su coordinación de octaédrica a tetraédrica dando lugar, para determinadas concentraciones de Ca, a superestructuras ordenadas de la serie homóloga $\text{A}_n\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ en la que n capas de octaedros alternan ordenadamente con una de tetraedros a lo largo de uno de los ejes de la subcelda cúbica [34-36].

Cuando el catión A, en estas tres perovskitas de Mn, Co y Fe, está totalmente ocupado por Ba, su comportamiento es, una vez más, diferente. Mientras que Co y Mn permiten la estabilización de una fase hexagonal 2H, BaMnO_3 o BaCoO_3 [37, 38], no se ha podido aislar hasta la fecha una fase de este tipo en el caso del Fe, debido a la

dificultad de estabilizar una subred catiónica completa de Fe(IV). De hecho, solo utilizando altas presiones, se ha podido sintetizar el politipo hexagonal 12H- $\text{BaFeO}_{2.93}$ [39], mientras que siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo IV se puede obtener un politipo 6H $\text{BaFeO}_{2.78}$, que no sólo presenta algo más del 50% de Fe(IV), sino un amplio margen de variación de composición en la subred aniónica sin modificar su estructura [40, 41]. A la vista de estas características se procedió a evaluar su papel como catalizador.

V.B. Procedimiento Experimental

Se han llevado a cabo experimentos de reducción (RTP-EM) y oxidación (OTP-EM) térmica programada en un dispositivo experimental acoplado a un espectrómetro de masas de cuadrupolo, Pfeiffer Vacuum, modelo Thermostar GSD301T1.

La oxidación catalítica de monóxido de carbono se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo (0.007 m DI) a presión atmosférica. Una cantidad de 25 mg de catalizador, diluida en 100 mg de cuarzo molido (SiO_2), se depositó en el reactor. El flujo de alimentación de reacción consistió de una mezcla de 1 % CO : 0.6 % O_2 : 98.4 % He con una velocidad de flujo total de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, que se ajustó usando controladores de flujo másico. La velocidad espacial fue $240000 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ y el rango de temperatura de trabajo empleado varió desde temperatura ambiente hasta 800°C , con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Con objeto de poder comparar la actividad de nuestros materiales, también hemos realizado medidas de oxidación de CO empleando las condiciones habitualmente usadas en la bibliografía [42, 43]. Cabe destacar que estas condiciones son mucho más suaves que las utilizadas en este trabajo, puesto que se aumenta la cantidad del catalizador hasta 500 mg, con un flujo total de reactivos de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, resultando una velocidad espacial de $12000 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, y la mezcla de reacción está constituida por 1% CO : 20% O_2 : 79 % He. Estas medidas se llevaron a cabo en un dispositivo experimental conectado con un analizador de gases generados en un reactor constituido por un espectrómetro de masas por componentes de la marca Pfeiffer, modelo QME-200 D-35614.

V.C. Análisis térmico del catalizador

V.C.1. Pretratamientos del catalizador: Medidas de OTP-EM y DTP-EM

Con el fin de determinar los niveles iniciales de hidratación y carbonatación del material estudiado, $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, se realizó su oxidación térmica programada en flujo de 5% O_2 / He mediante Espectrometría de Masas (OTP-EM) así como la desorción térmica programada DTP-EM en atmósfera de He. Estos experimentos son de utilidad para obtener información acerca de la evolución térmica de los productos, fundamentalmente H_2O y CO_2 que pudieran encontrarse adsorbidos sobre el catalizador. En la figura V.1 se representan las señales correspondientes a las relaciones $m/c=18$ (H_2O) y $m/c=44$ (CO_2) obtenidas por el estudio por OTP-EM.

Como se puede comprobar en la señal de salida de H_2O (figura V.1a), se observa un único pico, muy intenso, centrado alrededor de 170 °C. Este valor indica la temperatura, relativamente baja, a la que se produce la desorción del agua adsorbida sobre la superficie de la muestra.

En la gráfica correspondiente a la señal de CO_2 (figura V.1b), se observa un pico ancho entre 500 y 800 °C. Dicho pico proviene de dos fuentes alternativas: de especies adsorbidas sobre la superficie de la perovskita, o bien de la descomposición de esta última a altas temperaturas.

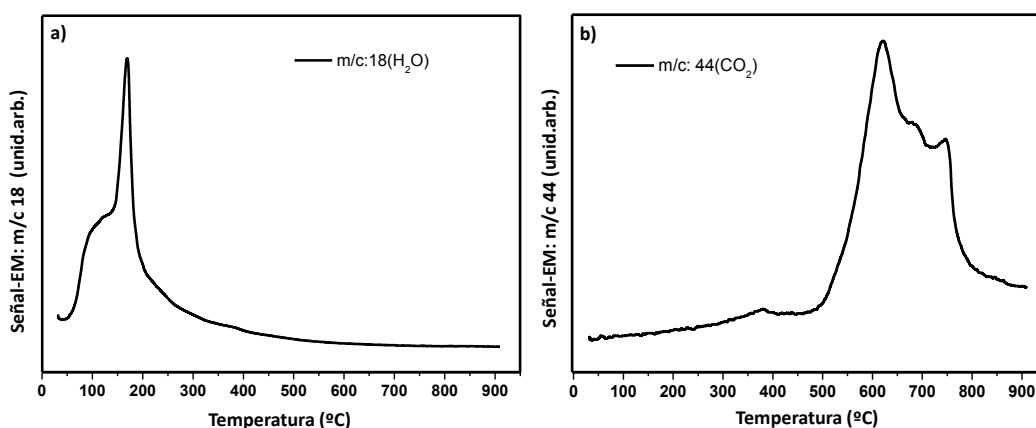


Figura V.1. Estudio mediante OTP-EM de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$: **a)** señal de salida de H_2O ($m/c=18$); **b)** Señal de salida de CO_2 ($m/c=44$).

En general, las especies superficiales están débilmente adsorbidas y necesitan bajas energías para liberarse. Sin embargo, los altos valores de temperatura observados para el pico CO_2 sugieren que este proviene del interior de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$, y no de su superficie y, por tanto, corresponderá a la descomposición de especies carbonatadas como BaCO_3 , que pueden estar presentes como impurezas de la muestra estudiada, dada la enorme facilidad que tienen los óxidos mixtos de Ba para adsorber CO_2 .

El análisis de los resultados de OTP-EM permite, por tanto, deducir que el agua es la especie que se encuentra mayoritariamente adsorbida sobre la superficie, observando que a partir de 250°C se consigue su completa eliminación del catalizador, lo que marcaría esta temperatura como uno de los valores de referencia en el diseño de posibles pre-tratamientos.

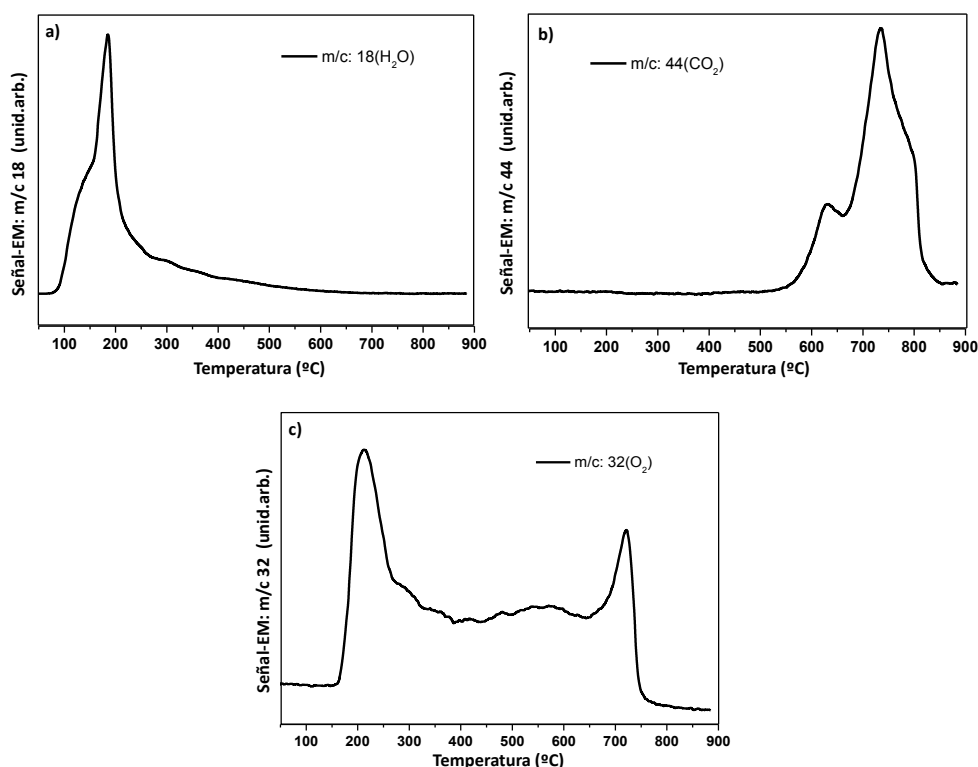


Figura V.2. Estudio mediante DTP-He en flujo de $\text{He}(5\%)/\text{Ar}$ de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$. Señales correspondiente a la salida de: **a)** H_2O ($m/c = 18$), **b)** CO_2 ($m/c = 44$) y **c)** O_2 ($m/c = 32$).

En el experimento de DTP-EM en atmósfera de He (figura V.2) se presentan los mismos picos de salida de agua y del dióxido de carbono que los observados en el

experimento realizado mediante OTP-EM, y en los mismos intervalos de temperatura, lo que nos conduce a conclusiones coincidentes en ambos tratamientos.

Cabe señalar que, además de H_2O y CO_2 (figura V.2a-b), se ha detectado la eliminación de O_2 de la muestra entre 170 y 700 °C (figura V.2c). La aparición de picos intensos en los dos extremos de ese intervalo revela que la muestra pierde una gran cantidad de oxígeno en esas temperaturas extremas; este hecho es coherente con la observación de reducción parcial de la muestra bajo atmósfera inerte como se comentó en el capítulo IV.

Los datos deducidos de los resultados de los experimentos de OTP-EM y DTP-He permiten fijar el valor de 250 °C como temperatura de pretratamiento de las muestras antes de la realización de los ensayos de actividad catalítica, temperatura a la que se consigue una limpieza prácticamente completa de la superficie de la muestra. Por este motivo, como paso previo a los estudios catalíticos, todas las muestras que figuran en este trabajo fueron tratadas a 250 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹, bajo un flujo de 5 % O_2 / Ar de 60 cm³·min⁻¹.

V.C.2. Caracterización redox: Medidas de RTP- H_2 y RTP-CO

Se han realizado estudios de reducción térmica programada de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$ en atmósfera reductora de 5 % H_2 / Ar (RTP- H_2), así como en atmósfera reductora de 5 % CO / Ar (RTP-CO), en las condiciones anteriormente descritas, utilizando un Espectrómetro de Masas como dispositivo analítico.

La figura V.3 recoge los resultados obtenidos en el experimento de RTP- H_2 , donde se representan las señales correspondientes al consumo de H_2 ($m/c= 2$), formación de H_2O ($m/c= 18$) y salida de O_2 ($m/c= 32$) y de CO_2 ($m/c= 44$). Dado que la muestra se sometió previamente a un tratamiento de limpieza, a lo largo del experimento, junto con el proceso de reducción tiene lugar la eliminación de las sustancias pre-absorbidas en la misma.

El objetivo de esta técnica es la cuantificación del estado de oxidación y de las especies presentes en el catalizador a través del registro del hidrógeno consumido cuando se las somete al paso de la corriente reductora.

El perfil de RTP- H_2 de óxidos tipo perovskita, refleja principalmente las propiedades *redox* del catión que ocupa el sitio B, que presenta varios estados de oxidación [5]. Además, se ha encontrado que las actividades catalíticas de las perovskitas, por ejemplo, LnBO_3 (Ln = lantánidos) están determinadas, principalmente, por las propiedades del catión B [44, 45].

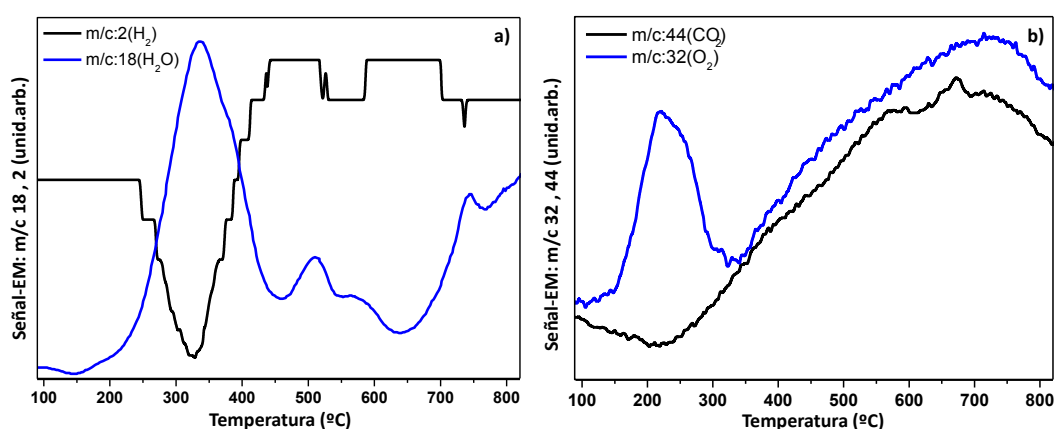


Figura V.3. Estudio mediante RTP- H_2 del catalizador $\text{BaFeO}_{2.78}$: **a)** señales correspondientes al consumo de H_2 ($m/c=2$) y formación H_2O ($m/c=18$); **b)** señales correspondientes a la salida de O_2 ($m/c=32$) y de CO_2 ($m/c=44$).

En el perfil de H_2 ($m/c=2$), se observa muy claramente la aparición de un pico muy intenso y agudo de consumo de hidrógeno, acompañado por un pico paralelo de salida de agua. Ambos picos presentan sus máximos alrededor de 330 °C. Estos dos picos van acompañados por un pico de salida de oxígeno ($m/c=32$), aunque a temperaturas algo más bajas, lo que se puede interpretar como que la muestra empieza a ceder oxígeno de la red cristalina en presencia de una atmósfera reductora de H_2 a bajas temperaturas (220 °C). Sin embargo, la producción de H_2O no se maximiza hasta llegar a una temperatura de alrededor de 330 °C, lo se debería probablemente a que por debajo de esta temperatura no se produce la disociación de la molécula de H_2 sobre la superficie del catalizador, por ser un proceso cinéticamente activado.

Adicionalmente, en el perfil de O_2 se observa un pico muy ancho, cuyo inicio se produce alrededor de 330°C y que alcanza su máximo a 727°C . La misma señal se observa en el perfil de salida de CO_2 ($m/c = 44$). De acuerdo con esto, la aparición del pico de O_2 a altas temperaturas parece provenir de la descomposición de la perovskita en óxido de hierro y carbonato de bario.

En el perfil de producción de H_2O (consumo de H_2) de $\text{BaFeO}_{2.78}$ (figura V.3.a), se observa la presencia de cuatro picos principales: el primero, muy intenso, centrado a 337°C , dos picos de menor intensidad, a 500°C y 565°C , respectivamente, y un último centrado a 746°C .

La asignación de cada uno de estos picos se realiza por comparación con el perfil de reducción (RTP- H_2) de Fe_2O_3 , que se utiliza como referencia [46, 47]. En dicho perfil se observan tres picos de reducción, alrededor de 480 , 615 y 825°C . Dichos picos se atribuyen a las reducciones sucesivas de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , a FeO y a Fe metálico, respectivamente [47].

Por comparación con el perfil de nuestra muestra, se atribuye el primer pico, a 337°C , a la eliminación de oxígeno que proviene de la red cristalina de la perovskita, probablemente debido a la reducción de Fe(IV) a Fe(III) ; el segundo pico corresponde a la reducción parcial de Fe(III) a Fe(II) , mientras que el tercero se debería a la reducción total a Fe(II) ; el último pico correspondería a la reducción total de Fe(II) a hierro metálico.

Al comparar los datos de RTP- H_2 de este trabajo con los que figuran en literatura, se deduce que en el caso de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$ el proceso se inicia a temperaturas mucho más bajas, lo que indica una notable facilidad para ser reducida, probablemente debido a su capacidad de perder oxígeno acompañada de la reducción de Fe(IV) .

Cabe señalar que se ha detectado el mismo comportamiento en varias perovskitas con otros metales de transición, como es el caso de $\text{LaMnO}_{3.15}$, cuyo proceso de reducción a temperatura programada en H_2 (RTP- H_2), presenta dos picos, uno a 400°C , correspondiente a la reducción de Mn(IV) a Mn(III) , y un segundo pico alrededor de

547 °C asociado a la reducción de Mn(III) a Mn(II), acompañado por la descomposición de la perovskita en los óxidos correspondientes, La_2O_3 y MnO [48].

El estudio análogo de RTP-CO de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$ se recoge en la figura V.4. En este caso, se representa la curva correspondiente a la formación de CO_2 ($m/c= 44$).

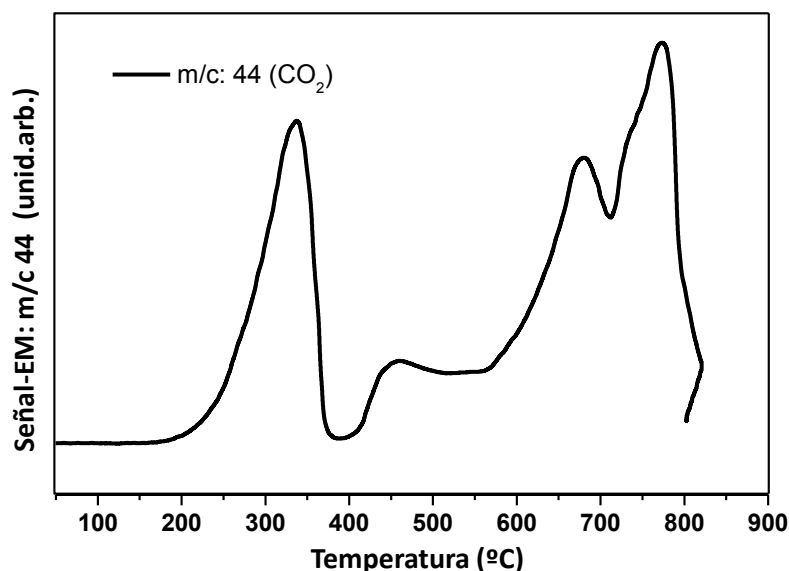


Figura V.4. Estudio mediante RTP-CO del catalizador $\text{BaFeO}_{2.78}$. Señal de salida de CO_2 ($m/c= 44$).

Se observa un comportamiento análogo al ya comentado en el caso del estudio de RTP- H_2 , con un pico intenso de formación de CO_2 a bajas temperaturas por la reacción de CO con el oxígeno liberado de la muestra, junto con un pico ancho a altas temperaturas, que corresponde al CO_2 formado en la descomposición de la muestra al final del proceso de reducción.

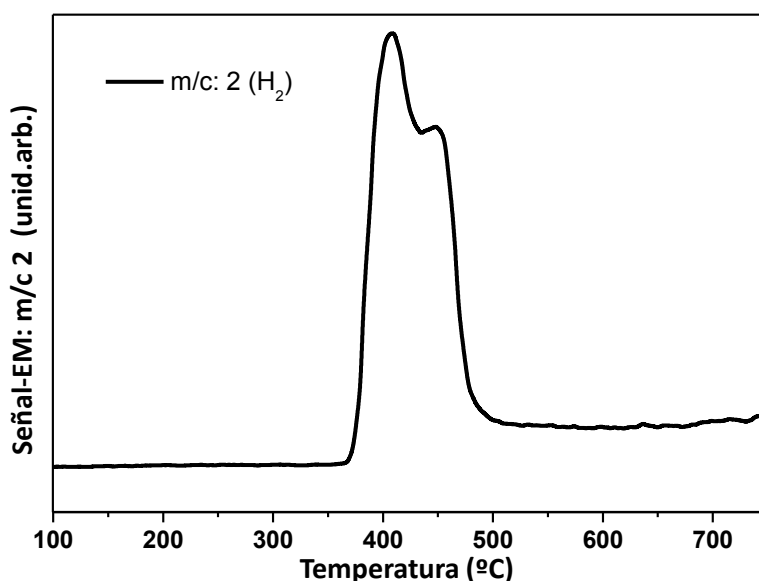
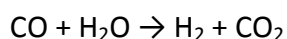


Figura V.5. Estudio mediante RTP-CO del catalizador $\text{BaFeO}_{2.78}$. Señal de salida de H_2 ($m/c=2$).

La señal de salida de H_2 ($m/c=2$) en el experimento de RTP-CO aparece en la figura V.5. La presencia de hidrógeno en este proceso sugiere que, en paralelo con la reducción de la perovskita, podría tener lugar la reacción de desplazamiento de gas de agua, con participación del agua que, bien en forma molecular o en forma disociativa ($\text{H}^+ + \text{OH}^-$), se encontraría adsorbida sobre la superficie de la perovskita:



La formación de H_2 , por otra parte, complica la interpretación del diagrama de RTP-CO de la figura V.4, dado que obliga a considerar dos posibles fuentes de consumo de CO y formación de CO_2 : la mencionada reacción de desplazamiento de gas de agua y el proceso de reducción de la muestra. Por último, el hecho de que la formación de H_2 se observe en esta muestra, es muy reseñable, confirmando la alta actividad de este material hacia la reacción de oxidación de CO.

V.D. Determinación de la Superficie Específica (S_{BET})

La caracterización textural de las muestras se ha realizado utilizando la técnica de adsorción-desorción de N_2 a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K). El análisis de las isothermas de adsorción permite determinar el área superficial

específica aplicando el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [49], la forma y distribución de tamaño de poros y el volumen de microporos, entre otros parámetros. Las medidas de adsorción de N_2 se han llevado a cabo utilizando los sistemas tanto de alto vacío manual como el analizador automático marca Micromeritis ASAP 2020, descritos en el capítulo III.

Tabla V.1. Superficie específica y volumen de mesoporos medidos por fisisorción de N_2 a 77 K para las muestras $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ y $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$, utilizado como referencia.

Muestra	Temperatura obtención ($^{\circ}\text{C}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{Total} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{BaFeO}_{3-\delta}$ (BF-8)	800	4	0.0101
$\text{BaFeO}_{3-\delta}$ (BF-7)	700	7.5	0.0234
$\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$	—	68	0.312

Se puede comprobar, a partir de los datos de fisisorción obtenidos, que estas muestras presentan superficies específicas muy bajas en comparación con el óxido mixto de cerio-circonio, tomado como referencia. También debe destacarse que la superficie que presenta la muestra disminuye al incrementarse la temperatura de síntesis, debido posiblemente a la sinterización del material. Este bajo valor está en consonancia con lo observado en perovskitas, que suelen presentar una superficie específica menor que otros catalizadores, como CeO_2 o Co_3O_4 , probablemente como consecuencia de la elevada temperatura necesaria para su preparación.

V.E. Medida de actividad catalítica: Oxidación de CO a CO_2

La oxidación de CO a CO_2 puede considerarse un buen test para evaluar la actividad catalítica de estas muestras. Con este fin se realizaron ensayos de oxidación catalítica de CO sobre los óxidos del sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, que se llevaron a cabo en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz.

Las condiciones habitualmente usadas en la reacción de conversión de CO son: 25 mg del catalizador diluidos en 100 mg de cuarzo molido (SiO_2) y una mezcla de

reacción de 1 % CO : 0.6 % O_2 : 98.4 % Ar. Cabe señalar que, debido a la naturaleza fuertemente exotérmica de la reacción de oxidación de CO, $\Delta H_0 = -283 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, la dilución con cuarzo molido del catalizador tiene por objeto prevenir la eventual formación de puntos calientes en el lecho catalítico, lo que podría falsear los datos de conversión obtenidos [50].

Antes de iniciar el test catalítico, se ha realizado un pretratamiento de limpieza de las muestras objeto de estudio 250°C en atmósfera de 5 % O_2 / Ar, seguido de un proceso de enfriamiento hasta llegar a temperatura ambiente, con objeto de eliminar el agua superficial adsorbida, según se determinó en los experimentos de OTP-EM. A continuación, el catalizador se puso en contacto, a temperatura ambiente, con la mezcla de reacción (CO / O_2 / Ar), iniciándose un programa lineal de calentamiento, a una velocidad de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, hasta alcanzar 600°C , seguido de una etapa isoterma de 1 h de duración a la misma temperatura.

En la figura V.6 se representan los perfiles tanto de los flujos de los reactivos, O_2 y CO, como el del CO_2 producido tras la conversión sobre el catalizador $\text{BaFeO}_{2.78}$. A partir de las curvas de consumo de CO y O_2 se observa que la concentración de ambos reactivos disminuye de manera continua, a la vez que aumenta la de CO_2 . La conversión total de los reactivos se alcanza a una temperatura de 450°C .

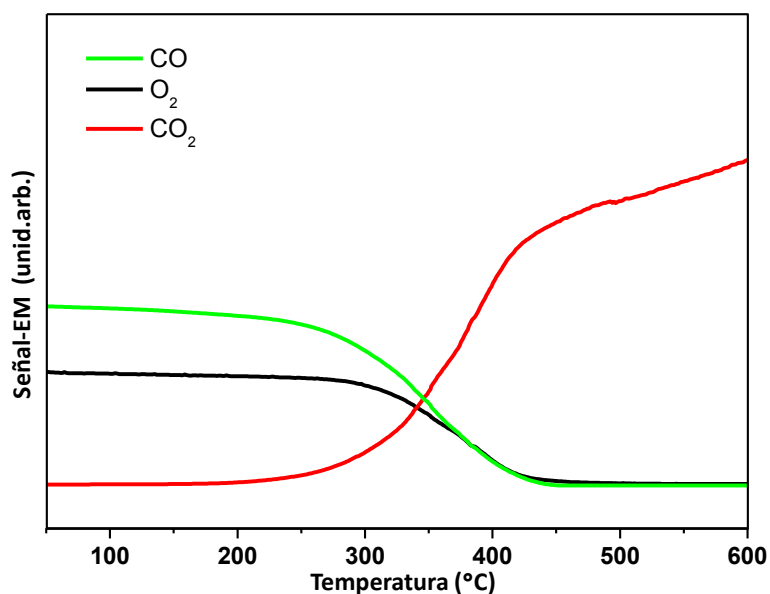


Figura V.6. Perfiles de flujo de los reactivos O_2 y CO y del producto CO_2 tras la conversión sobre el catalizador $\text{BaFeO}_{2.78}$.

Una mejor interpretación de la reacción de oxidación de CO, se realiza al representar los resultados del proceso en forma de curvas de conversión en función de temperatura, llamadas curvas de *light-off* (figura V.7). La temperatura de *light-off* a la que se alcanza el 50 % de conversión en la reacción se puede utilizar como medida comparativa de la actividad catalítica de estos óxidos frente a la oxidación de CO. Estos valores se recogen en la tabla V.2 para las muestras estudiadas y para el óxido $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$, utilizado como referencia.

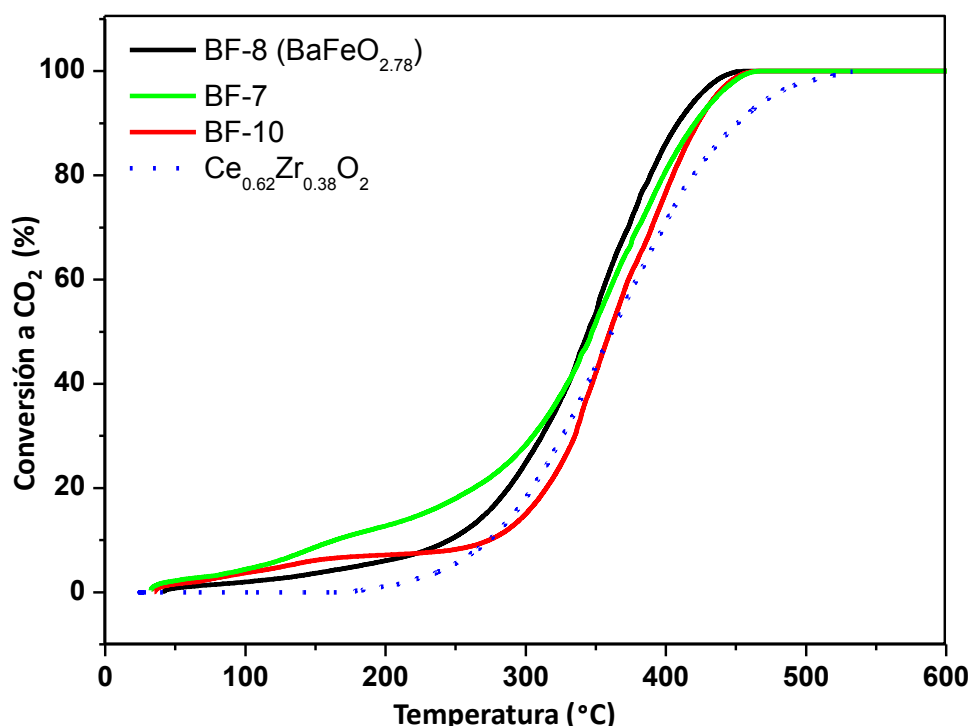


Figura V.7. Curvas de Conversión-Temperatura (*light-off*) en el proceso de oxidación catalítica de CO.

Como se puede comprobar en la figura V.7, las muestras estudiadas presentan una actividad catalítica significativamente mayor que la del catalizador de referencia, $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$, un material al que se le prestó mucha atención por su alta actividad en la oxidación de CO [51].

La comparación de las temperaturas al 50% de conversión indica que la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$ (BF-8) presenta el valor más bajo de todas las muestras, por lo que puede considerarse como el catalizador más activo de los estudiados.

Tabla V.2. Temperaturas de *light-off* al 10, 20, 50 y 100 % de conversión de las muestras estudiadas en este trabajo.

Muestra	Temperatura obtención (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₂₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₁₀₀ (°C)
BaFeO _{2.79} (BF-7)	700	165	264	348	465
BaFeO _{2.78} (BF-8)	800	246	288	345	456
BaFeO _{2.52} (BF-12)	1000	274	316	361	465
Ce _{0.62} Zr _{0.38} O ₂	—	275	306	362	534

La figura V.8 permite hacer una eficaz comparación de las temperaturas de conversión en función de la temperatura de preparación del catalizador $\text{BaFeO}_{3-\delta}$. Se observa que la muestra preparada a 700 °C (BF-7) presenta temperaturas de *light-off* más bajas por debajo del 20 % de conversión. Sin embargo, la muestra preparada a 800 °C (BF-8) presenta los menores valores de temperatura de *light-off* al 50 y al 100% de conversión.

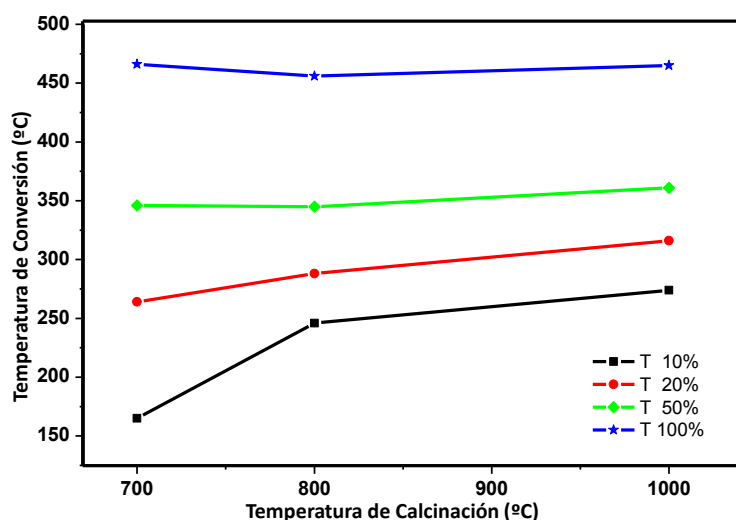


Figura V.8. Representación gráfica de la temperatura de *light-off* al 10, 20, 50 y 100 % de conversión en función de temperatura de preparación del catalizador $\text{BaFeO}_{3-\delta}$.

La figura V.9 recoge los resultados de oxidación de CO sobre el catalizador de $\text{BaFeO}_{2.78}$ (BF-8) empleando las condiciones de reacción adoptadas como estándar en los laboratorios de catálisis de la UCA (apartado V.B.) y utilizando el mismo catalizador con las condiciones establecidas previamente en la bibliografía para los catalizadores tipo perovskita basados en Fe [42, 43].

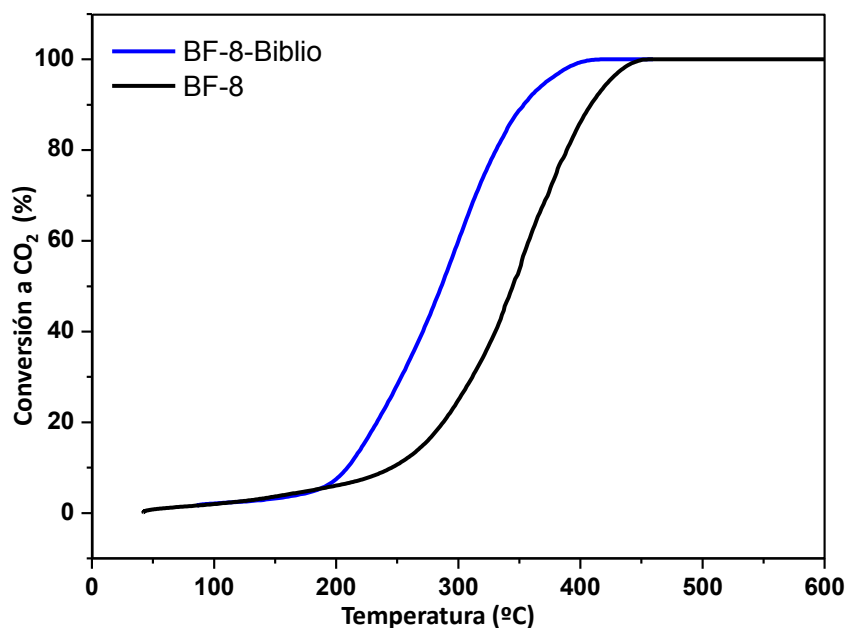


Figura V.9. Ensayos de oxidación catalítica de CO, para la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$ bajo las condiciones de UCA (BF-8, trazo negro) y las bibliográficas (BF-8-biblio, trazo azul).

Como puede observarse, la curva de conversión-temperatura del catalizador $\text{BaFeO}_{2.78}$ se desplazó hacia valores de temperatura más bajos, lo que revela que las condiciones suaves empleadas en la bibliografía permiten conseguir una alta actividad del presente catalizador frente a las condiciones más exigentes empleadas en las medidas iniciales.

Con objeto de comprobar la eficacia del catalizador utilizado en este trabajo se realizó una comparación de la actividad catalítica del mismo frente a la descrita para otras perovskitas de hierro (figura V.10 y tabla V.3).

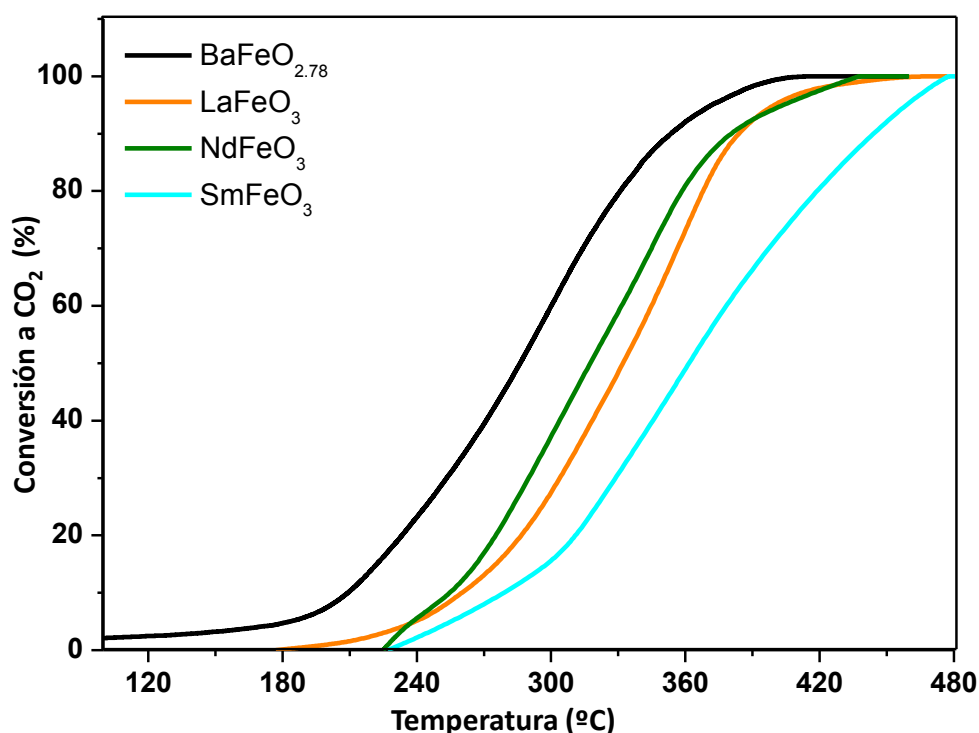


Figura V.10. Curvas de *light-off* del proceso de oxidación de CO para diversas perovskitas de hierro.

Tabla V.3. Temperaturas de *light-off* al 10 y 50 % de conversión de diferentes perovskitas de hierro.

Muestra	Ref	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)
BaFeO _{2.78}	este trabajo	210	286	4
LaFeO ₃	[42]	207	337	6
LaFeO ₃	[43]	272	348	2.9
SmFeO ₃	[43]	280	366	4.3
NdFeO ₃	[43]	256	321	2.3

En la figura V.10 se puede observar la mayor actividad catalítica de la muestra BaFeO_{2.78}, respecto a las perovskitas NdFeO₃, LaFeO₃ y SmFeO₃. Específicamente, la tabla V.3 muestra cómo la temperatura de *light-off* al 50 % de conversión de CO sobre el catalizador BaFeO_{2.78} es mucho menor que la de los catalizadores homólogos encontrados en la bibliografía [42, 43]. Cabe señalar también, que la actividad

catalítica de $\text{BaFeO}_{2.78}$ supera la del óxido $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ ampliamente empleado como soporte para los catalizadores de oro con el fin de aumentar su actividad.

Como se puede comprobar en la tabla V.3, la superficie específica del catalizador $\text{BaFeO}_{2.78}$ es $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, del mismo orden que las encontradas en otras perovskitas de hierro, aunque mucho más baja que la de los catalizadores a base de cerio y zirconio ($72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [52, 53].

Una correlación entre los experimentos de RTP-EM y OTP-EM y la actividad catalítica observada sugiere que la facilidad de reducción-oxidación del catalizador durante la reacción de oxidación de CO en presencia de O_2 puede considerarse como el origen de la actividad catalítica de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$. Por lo tanto, podemos concluir que dicha actividad catalítica está controlada por un mecanismo en el cual la movilidad del oxígeno de la perovskita juega un papel muy importante en el proceso de oxidación de CO.

V.F. Influencia de las condiciones de pretratamiento sobre la actividad catalítica de $\text{BaFeO}_{3-\delta}$

Con objeto de comprobar la influencia de la movilidad de los átomos de oxígeno en la actividad catalítica de $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ se ha analizado el comportamiento catalítico en función del contenido de oxígeno de la red aniónica. Se ha considerado también de interés el estudio de la influencia de las condiciones de pretratamiento sobre el catalizador $\text{BaFeO}_{2.78}$, con objeto de modificar la red cristalina generando un aumento en la deficiencia aniónica.

Como se comentó en el capítulo IV, la reducción de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$ en atmósfera de H_2 conduce a las fases de composición $\text{BaFeO}_{2.58}$ y $\text{BaFeO}_{2.45}$, mediante tratamientos a 250 y a 350 °C, respectivamente.

La pérdida de peso correspondiente a la disminución del contenido en oxígeno de la muestra de partida, al calentar a 250 °C, va acompañada de la reducción del Fe(IV) a Fe(III), mientras que la reducción prosigue hasta el Fe(II) al aumentar la temperatura hasta 350 °C.

El cálculo de la composición de las fases presentes en cada meseta de reducción nos lleva a concluir que la reducción de $\text{BaFeO}_{2.78}$ a 250 °C conduce a una muestra de composición $\text{BaFe}^{(\text{III})}_{0.84}\text{Fe}^{(\text{IV})}_{0.16}\text{O}_{2.58}$, donde se ha producido la reducción del 90 % de $\text{Fe}(\text{IV})$ a $\text{Fe}(\text{III})$. El tratamiento de la muestra a 350 °C , conduce a un material de composición $\text{BaFe}^{(\text{III})}_{0.9}\text{Fe}^{(\text{III})}_{0.1}\text{O}_{2.45}$.

Con el fin de comprobar la evolución de la actividad catalítica en función del contenido en oxígeno, se ha medido dicha actividad mediante la reacción de conversión de CO a CO_2 , después de dos procesos de pretratamiento en atmósfera reductora de H_2 , uno a 250 °C y otro a 350 °C .

Los valores de temperaturas al 50% de conversión aumentan significativamente al pretratar la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$ en atmósfera reductora, obteniéndose valores de 391 y 406 °C tras los pretratamientos a 250 y 350 °C , respectivamente, frente a una temperatura de 345 °C para la muestra inicial. Estos datos ponen de manifiesto que la disminución del contenido en oxígeno de la perovskita disminuye su actividad

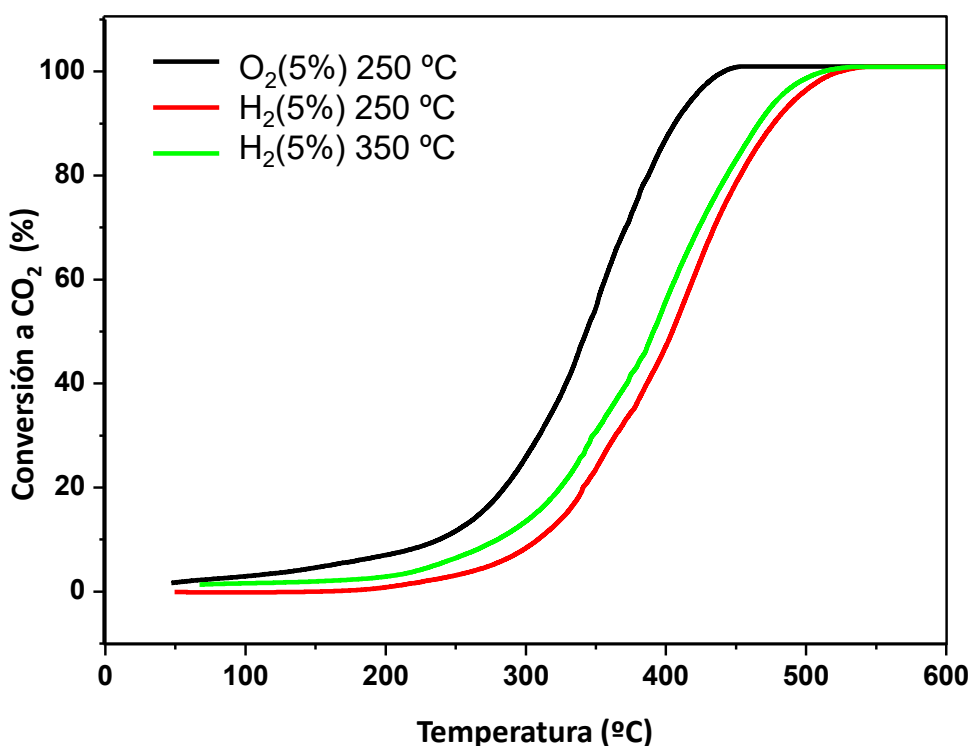


Figura V.11. Curvas de Conversión-Temperatura del catalizador $\text{BaFeO}_{2.78}$, con diferentes condiciones de pretratamiento.

V.G. Mecanismos del proceso catalítico

Debido a la baja superficie específica que presenta el catalizador ($4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), el mecanismo de conversión de CO a CO_2 debe transcurrir mediante un mecanismo diferente a los dos usuales en catálisis heterogénea, los llamados de Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal [54] que cuentan, principalmente, con una alta superficie para asegurar una buena tasa de conversión, puesto que la etapa determinante de la velocidad depende de la adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador.

Los datos experimentales obtenidos hasta el momento permiten establecer una relación directa entre el oxígeno de la red cristalina de la perovskita y su papel en la reacción de oxidación de CO. Otro factor relacionado con dicho contenido en oxígeno es el estado de oxidación del hierro, dado que el metal de transición puede considerarse como el promotor de los sitios activos en el catalizador $\text{BaFeO}_{3-\delta}$. Esta característica de intercambiar oxígeno con el medio hace posible que el proceso catalítico transcurra según el mecanismo propuesto en la bibliografía para la oxidación de CO en presencia de óxidos de Cerio-Zirconio [55, 56].

En dicho mecanismo se supone que es el oxígeno de la red cristalina el que oxida al CO, mientras que el oxígeno en fase gaseosa se incorpora al óxido, reponiendo el oxígeno consumido en el proceso de oxidación del CO. Esta reacción, por tanto, puede ser sensible a los cambios de propiedades redox que se pueden producir sobre la perovskita y que pueden afectar a la disponibilidad del material para ceder/captar oxígeno.

El estudio del mecanismo por el que transcurre este proceso sería importante, no solo para simplificar este efecto, sino también, porque los progresos realizados en este tema deberían dar lugar a un mejor conocimiento de los mecanismos que operan en reacciones catalíticas tales como la oxidación de CO, investigada en este trabajo, o los procesos de WGSR: Water-Gas Shift Reaction y PROX: PReferential OXidation, fundamentales en los sistemas de generación de hidrógeno destinado a la alimentación de pilas de combustible.

Para proponer un mecanismo que nos informe del comportamiento catalítico del $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ es imprescindible conocer la naturaleza de los sitios activos que juegan el papel de promotores en esta reacción. Aunque, en general, se acepta que los sitios activos se componen de las vacantes oxígeno y del catión del metal que ocupa la posición B de la perovskita ABO_3 , la estructura real de estos sitios es aún desconocida.

Para identificar los elementos que forman los sitios activos, Teraoka *et al* [57] y Shin *et al* [58] estudiaron las reacciones de descomposición del óxido de nitrógeno (NO), en la cual el oxígeno de la red cristalina entra en juego, y observaron que el sitio activo se compone de dos cationes B y dos vacantes de oxígeno adyacentes, como se indica en la figura V.12.

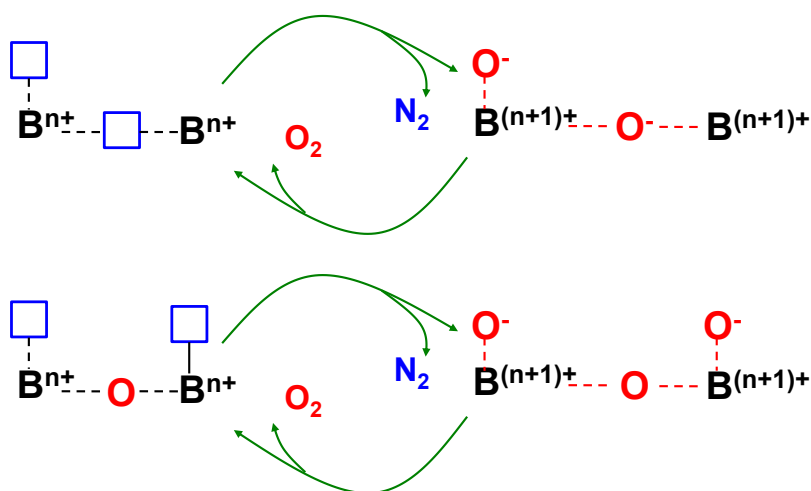


Figura V.12. Esquema explicativo de la estructura de los sitios activos propuesta para la descomposición de NO sobre catalizadores tipo perovskita [59].

Estudios adicionales de la actividad catalítica de $\text{LaSrNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ y $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ en la descomposición de NO, descubrieron que la estructura con un oxígeno de red situado entre dos cationes B y dos vacantes oxígeno unidas a los mismos es más favorable para la reacción, lo que también sugiere la importancia del oxígeno de la red cristalina en el sitio activo [60].

Por otra parte, se sabe que en los óxidos mixtos tipo perovskita el estado de oxidación del catión B, así como la vacante oxígeno generada en la estructura pueden ser controlados por sustitución con un catión A sin destruir la matriz de la estructura [5]. La figura V.13 presenta una descripción detallada del proceso [61] mostrando

cómo cuando un catión $A^{(III)}$ es reemplazado por un catión $A'(II)$ en la estructura $A^{(III)}_{1-x}A'^{(II)}_xB O_3$ se produce bien un incremento en el estado de oxidación del catión B ($B^{(III)} \rightarrow B^{(IV)}$) o bien la generación de una vacante de oxígeno.

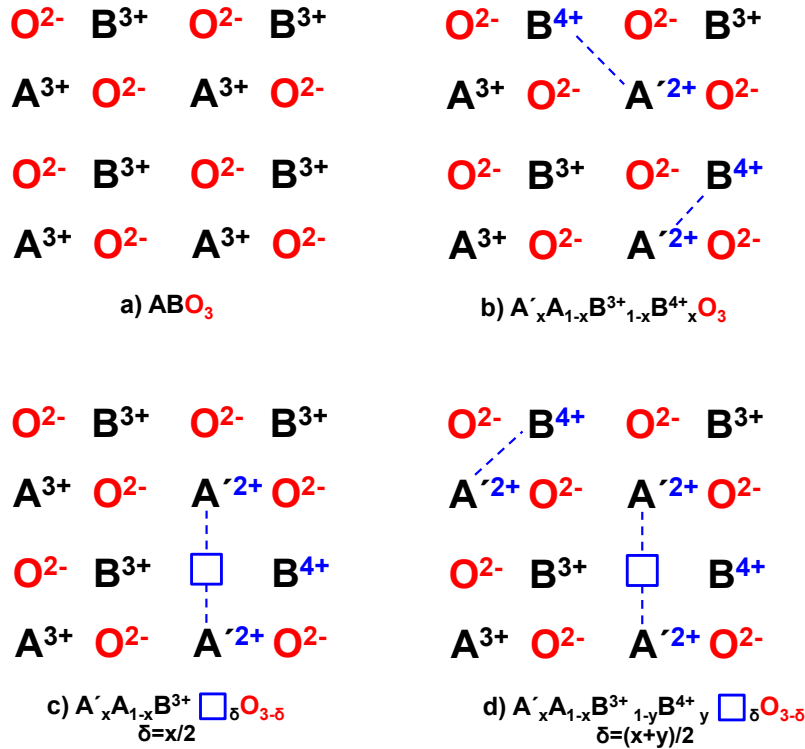
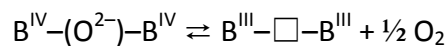


Figura V.13. Cambio en el estado de oxidación del catión B y la generación de vacantes de oxígeno debidos a la sustitución de $A^{(III)}$ por $A^{(II)}$ en el material $A^{(III)}_{1-x}A'^{(II)}_xB O_3$.

Teniendo en cuenta que el material $BaFeO_{2.78}$ se caracteriza por la presencia de vacantes en la subred aniónica, podemos sugerir que la presencia de estas vacantes generadas por la ausencia de oxígeno participan de una manera u otra en la reacción de oxidación catalítica de CO, puesto que la generación de estas vacantes va acompañada del cambio del estado de oxidación del catión B de la perovskita.

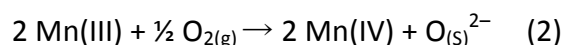
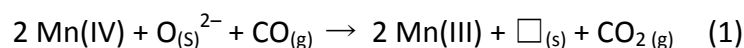
El aumento del estado de oxidación del catión B o la generación de vacantes de oxígeno por sustitución (\square) sugiere que puede existir un equilibrio en:



Es decir, la generación de la vacante de oxígeno se debe a la pérdida de un oxígeno de la red; este proceso puede revertirse porque el oxígeno molecular puede ser adsorbido y activado (por captación de electrones) mediante la vacante para,

posteriormente, ser transformado a especies químicamente reactivas. Esto implica que las vacantes de oxígeno puedan actuar como puentes para la transformación de oxígeno molecular a oxígeno estructural (de la red).

Se proponen dos mecanismos para reacciones de oxidación sobre catalizadores tipo perovskita de acuerdo con el rango de temperatura en el que transcurre la reacción de oxidación. A bajas temperaturas, puede producirse un mecanismo suprafacial, un mecanismo en el que solo el oxígeno superficial está involucrado en el proceso de oxidación. La oxidación de CO a CO_2 es una reacción típica gobernada por este mecanismo. Como ejemplo, en el óxido de composición nominal $LaMnO_{3.15}$ (30 % Mn(VI) y 70 % Mn(III)), este mecanismo suprafacial puede ser representado por los dos pasos siguientes [62]:



Donde $\square_{(s)}$ representa una vacante aniónica de oxígeno en la superficie de la perovskita.

A mayor temperatura, se puede producir un mecanismo intrafacial (figura V.14), similar al mecanismo de Mars y Van Krevelen [63].

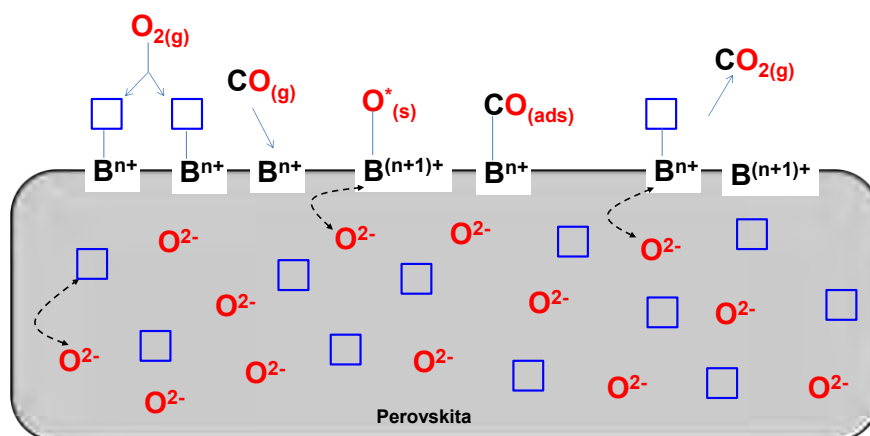


Figura V.14. Esquema explicativo del mecanismo de reacción de oxidación de CO sobre óxidos tipo perovskita de acuerdo con el mecanismo intrafacial de Mars y Van Krevelen.

Los pasos del mecanismo suprafacial (ecuaciones 1 y 2) siguen siendo válidos en el mecanismo intrafacial, pero los aniones de oxígeno pueden migrar de la masa del

óxido hacia la superficie para ocupar las vacantes de oxígeno generadas, de modo que, en la práctica, todos los oxígenos del interior de la perovskita podrían participar en el proceso de oxidación. Uno de los procesos que ayudan a seguir el mecanismo de oxidación, y la contribución del oxígeno de la red cristalina en éste, es el uso del oxígeno isotópico. Utilizando la técnica de intercambio isotópico entre $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$, Winter et al. [64] propusieron que el proceso de incorporación del oxígeno gaseoso al catalizador implica (1) la adsorción disociativa de oxígeno con formación de átomos o iones adsorbidos, (2) el intercambio de estos átomos o iones con iones de oxígeno que provienen del óxido y (3) desorción en forma de las moléculas intercambiadas. Estos procesos estarían en consonancia con la migración propuesta de los iones oxígeno del interior de la perovskita para participar en el proceso de oxidación de CO.

En base a estos antecedentes y a los datos experimentales recogidos, proponemos un mecanismo de la reacción de oxidación de CO sobre la perovskita $\text{BaFeO}_{2.78}$, teniendo en cuenta la participación del oxígeno que proviene de la red cristalina de la perovskita y las vacantes aniónicas que se generan a lo largo del proceso de conversión (figura V.15).

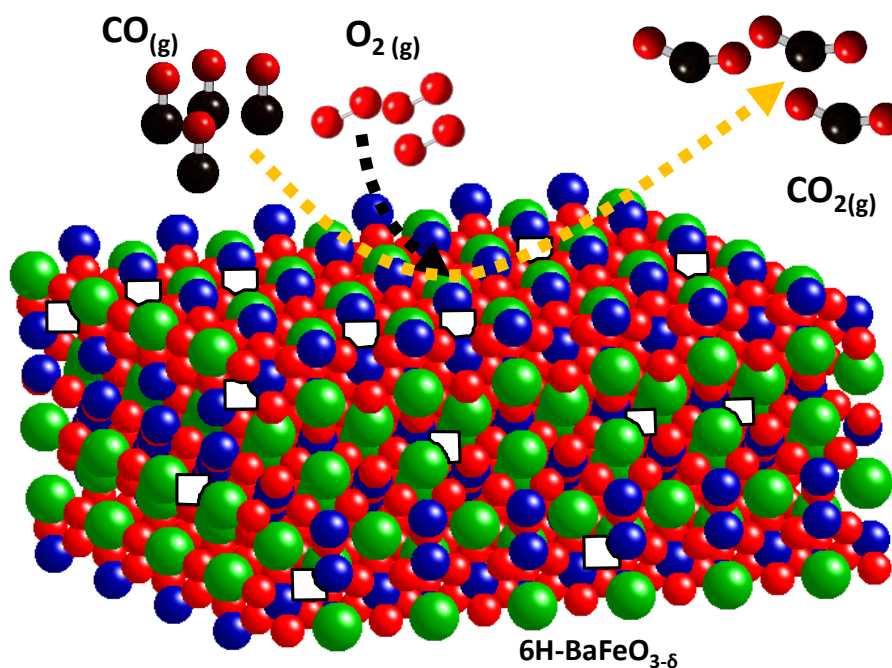


Figura V.15. Mecanismo propuesto para la oxidación de CO sobre $\text{BaFe}_{2.78}$.

El proceso de reacción catalítica del monóxido de carbono sobre la perovskita $\text{BaFeO}_{2.78}$, empezaría por la difusión de las moléculas de CO hacia la superficie del

catalizador. La molécula de CO se adsorbe sobre los sitios activos del óxido, formados por átomos de hierro superficiales, que se encuentran en entorno octaédrico.

Una vez adsorbida la molécula de CO, el oxígeno de la red cristalina de la perovskita se encarga de oxidarla, dejando en el proceso una vacante en la red aniónica. De esta manera, se forma la molécula de dióxido de carbono, que se desorbe de la superficie de la perovskita. Simultáneamente, el oxígeno gaseoso O_2 ocupa las vacantes aniónicas superficiales de la perovskita. Por último, los átomos de oxígeno de la superficie difunden hacia interior para ocupar las vacantes aniónicas, produciendo la regeneración del oxígeno de la red, retornando al estado inicial (figura V.16).

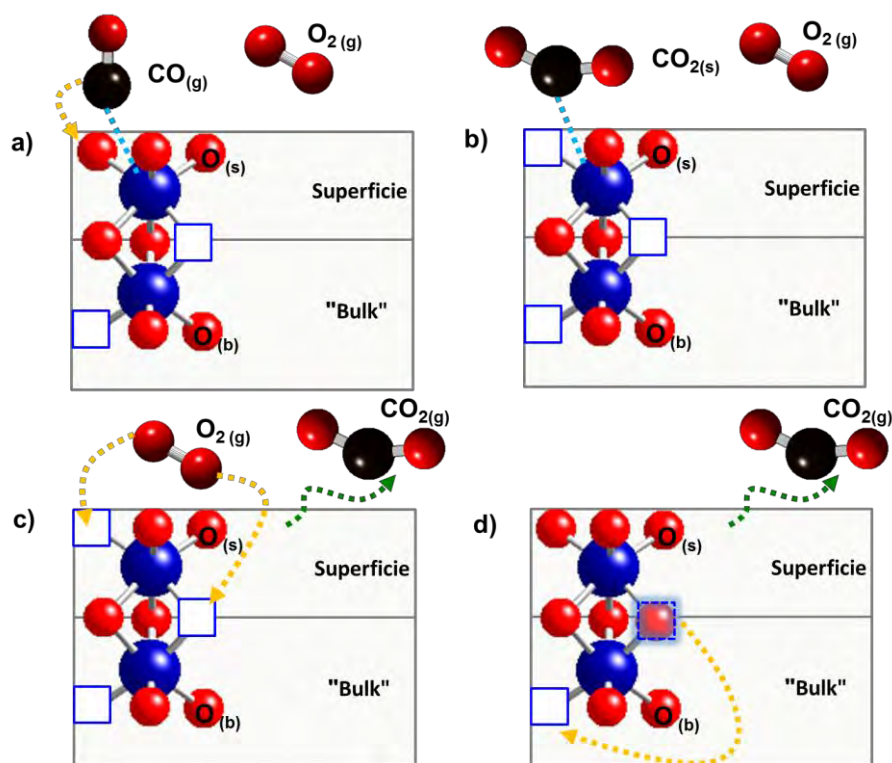


Figura V.16. Esquema explicativo del mecanismo del proceso catalítico de oxidación de CO sobre un sitio activo formado por átomos de hierro (azul), oxígeno de las capas hexagonales (rojo) y vacantes aniónicas: **a)** adsorción de la molécula de CO, **b)** oxidación de CO por el oxígeno de la red y formación de vacante, **c)** oxidación de la perovskita por el oxígeno gaseoso y **d)** difusión del oxígeno superficial al interior de la red.

Este mecanismo de oxidación propuesto está en consonancia con los resultados aportados por Petrolekas y Metcalfe [65, 66], que suponían que la oxidación de CO tiene lugar mediante un mecanismo de oxidación redox en la superficie del sólido

$(\text{La,Ce})\text{MnO}_3$, donde el oxígeno superficial se consume siguiendo el mecanismo propuesto por Mars y van Krevelen.

V.H. Caracterización del sistema soportado $\text{Ba-Fe-O/Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$

Una eficaz manera de aumentar la superficie reactiva de óxidos con potenciales aplicaciones catalíticas es su obtención directa sobre un soporte de alta área superficial, como pueden ser la sílice mesoporosa [67], los óxidos del sistema Ce-Zr-O [68], MgO [69] o Al_2O_3 [53]. Para la obtención del óxido de interés se utilizan habitualmente sales solubles, de modo que puedan ser disueltas e impregnadas homogéneamente en la superficie del soporte para su posterior calcinación y estabilización final del óxido de interés. Por su parte, el soporte escogido debe de tener una superficie inerte con el fin de evitar que reaccione con los reactivos y/o con el óxido que se desea formar y es deseable que presente buena estabilidad textural y no den lugar a fenómenos de segregación de fases [70].

Con objeto de aumentar la superficie específica de la perovskita $\text{BaFeO}_{2.78}$ y así mejorar su actividad catalítica en la oxidación de CO, se ha intentado llevar a cabo su síntesis sobre la superficie del óxido mixto $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ (superficie específica media de $68 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). La elección del óxido $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ responde, por una parte a sus excelentes propiedades catalíticas que se verían potenciadas por la actividad catalítica del material $\text{BaFeO}_{2.78}$ y, por otra, a su buena estabilidad textural. Además, una de las características de interés de este soporte es que presenta estructura tipo fluorita, posibilitando fenómenos de movilidad aniónica y la presencia de vacantes aniónicas en el óxido depositado sobre él.

V.H.1. Método de impregnación a humedad incipiente

El método de “impregnación a humedad incipiente” consiste en impregnar el soporte $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ con una disolución que contenga las especies de interés, en nuestro caso Ba y Fe para que, tras un proceso de calcinación, permita la formación del óxido de interés que asegure el completo recubrimiento de la superficie del soporte. En concreto, se ha preparado una disolución acuosa a que contiene las sales

metálicas reproduciendo las condiciones empleadas en la preparación del óxido $\text{BaFeO}_{2.78}$ mediante el método sol-gel.

El volumen de disolución necesario para cumplir la condición de humedad incipiente, es decir, el completo recubrimiento de los poros del soporte, se determinó previamente empleando agua como disolvente. Para ello se agregó gota a gota el agua sobre el soporte con continua agitación hasta que el sólido adquiere una consistencia pastosa, lo que indica el llenado completo de los poros por el disolvente. Se obtiene así el volumen de disolución necesario para recubrir completamente el soporte (V_0 en mL), a partir del cual se calcula la relación volumen/masa, denominada volumen de mojado del soporte (V_M en $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$). En el caso del soporte $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$, el volumen de mojado determinado fue. Atendiendo a este valor, se prepararon 25 ml de disolución para 8 gr de soporte.

Para la preparación de la disolución se mezclaron los precursores $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en cantidades estequiométricas (2.32 mmol de cada uno en 4.64 mmol de ácido cítrico y 10.35 mL de etilenglicol) lo que aseguró la obtención de dos monocapas de Ba-Fe, para una carga nominal de la fase soportada de 11.23 % en peso del catalizador. Este valor es el que más se acerca a la carga óptima de la bibliografía (12% de La-Fe/ ZrO_2) [42]. La mezcla se somete a agitación mientras se calienta a 50°C para favorecer la disolución de todas las especies. La disolución obtenida, de color marrón transparente, se deja enfriar antes de proceder al proceso de impregnación sobre $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$. A continuación, se agrega gota a gota la disolución impregnante sobre la masa del soporte $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ colocada en un crisol de porcelana, homogeneizando la mezcla por agitación hasta alcanzar el punto de humedad incipiente. Tras un primer ciclo de impregnación, el sólido se seca a 120 °C durante 16 h. A continuación, se realiza una serie de 7 ciclos de impregnación, secando la mezcla 30 min a 120 °C tras cada ciclo. El catalizador soportado se tamiza en un tamiz de 0.075 mm.

Finalmente, el polvo impregnado se precalcina a 350 °C durante 2 h y luego se calcina a 800 °C durante 24 h (muestra Ba-Fe/Ce-Zr8). Una parte de la misma se

calentó a 900 °C (muestra Ba-Fe/Ce-Zr9). Es importante señalar que esta secuencia de calcinación se produce sin pasar por la etapa de formación del gel.

V.H.2. Caracterización estructural del óxido mixto Ba-Fe-O obtenido sobre el soporte $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ mediante el método de impregnación a humedad incipiente

Para determinar la naturaleza del producto formado sobre el soporte $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$, se realizó una caracterización estructural del mismo mediante difracción de rayos X de polvo y microscopía electrónica de transmisión.

La figura V.17 muestra los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a los catalizadores soportados tras calcinación a 800°C (Ba-Fe/Ce-Zr8), a 900 °C (Ba-Fe/Ce-Zr9) y al soporte $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$. En todos ellos se identifican los máximos de difracción que pueden asignarse a una estructura tipo fluorita de simetría cúbica con grupo espacial $Pm-3m$, correspondiente al óxido $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Además de los máximos de difracción correspondientes al soporte, en los difractogramas de las muestras Ba-Fe/Ce-Zr8 y Ba-Fe/Ce-Zr9 se observa la presencia de otras reflexiones (marcadas con asterisco) que deben corresponder al óxido mixto de Ba y Fe depositado, que se aprecian con mayor intensidad en el caso de la muestra calcinada a 900 °C. Sin embargo, los máximos de difracción correspondientes al óxido soportado no se han podido asignar a ninguna fase descrita en el sistema $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ si no a una fase de simetría cúbica, G.E. $Pm-3m$ y parámetros de celda $a = 16.744 \text{ \AA}$, identificada como la fase de composición $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ [71].

Por tanto el método de impregnación a humedad incipiente no ha permitido la estabilización de la fase de composición $\text{BaFeO}_{2.78}$ sobre el $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$. Es importante señalar que, aunque la disolución de partida para la síntesis del óxido mixto sobre el $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ es similar a la empleada en el método sol-gel que permite la estabilización de la fase $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ con un tamaño de partícula reducido, un paso fundamental que no puede ser reproducido cuando se realiza la impregnación a humedad incipiente es la formación del gel puesto que implica la formación previa de un sólido. La imposibilidad de llevar a cabo este paso en la síntesis podría ser determinante para la estabilización de la fase deseada. En este sentido, se continúan

trabajando en la optimización de las condiciones experimentales para la obtención de la fase $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ sobre el soporte $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ tales como el aumento de la temperatura de calcinación reproduciendo las condiciones de síntesis de $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ policristalino por método cerámico o modificando la relación de carga. Dado que un aumento de la temperatura de calcinación puede conducir al crecimiento del tamaño de partícula y la consiguiente disminución de la actividad catalítica, los esfuerzos se están enfocando en optimizar la relación de carga que permita la distribución homogénea de cationes Ba y Fe en la relación catiónica deseada en los poros del soporte.

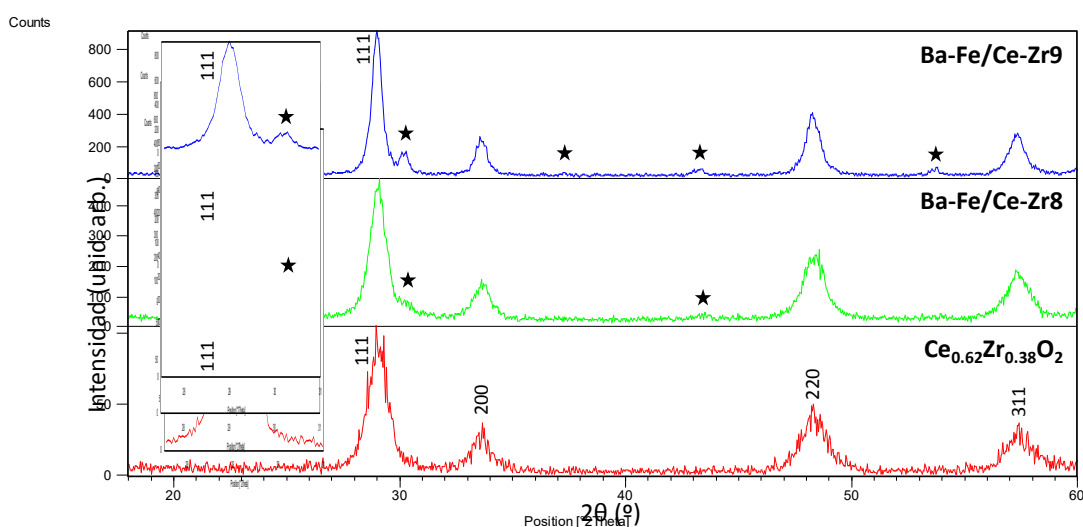


Figura V.17. Diagramas de difracción del catalizador soportado Ba-Fe/Ce-Zr: azul, obtenido a 900 °C; verde, a 800 °C; rojo, diagrama del soporte $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$.

Los diagramas de difracción de rayos X muestran un aumento de intensidad de las reflexiones correspondientes a la fase $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ en la muestra calcinada a 900 °C, lo que podría deberse a la agregación de partículas como resultado del aumento de la temperatura. La baja intensidad de los máximos de la fase $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ calcinada a 800 °C sugiere que el óxido mixto se ha depositado bien como partículas de pequeño tamaño o en forma de granos de baja cristalinidad sobre el soporte.

Efectivamente, la caracterización mediante SEM de ambas muestras (figura V.18) confirma el mayor tamaño de las partículas de la muestra preparada a 900 °C, debido a una mayor sinterización como consecuencia del aumento de la temperatura de calcinación del material. Como se observa en las imágenes, ambas muestras presentan

partículas de morfología similar con superficies generalmente mal definidas de aspecto redondeado, siendo el tamaño de partícula de ~ 75 nm y 100 nm para la muestra calcinada a 800 °C y 900 °C, respectivamente.

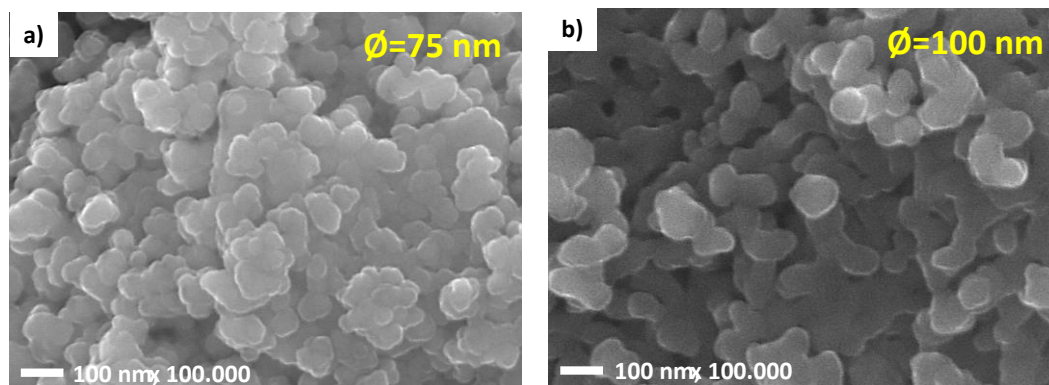


Figura V.18. a) Micrografía SEM de la muestra Ba-Fe/Ce-Zr8 y **b)** Fe/Ce-Zr9. a 100K.

La figura V.19 muestra las imágenes TEM de bajos aumentos de los dos óxidos soportados Ba-Fe/Ce-Zr8 y Ba-Fe/Ce-Zr9, así como del soporte $Ce_{0.63}Zr_{0.38}O_2$ confirmando nuevamente el tamaño nanométrico de las partículas.

La relación catiónica de las diferentes muestras determinada por análisis por XEDS cristal a cristal sobre un total de 15 cristales de cada muestra se muestra en la Tabla V.4. Como se deduce de los datos, tanto la composición del óxido mixto de Ba-Fe soportado, como la del soporte ($Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$) están en acuerdo con la composición nominal de las fases $Ba_2Fe_3O_6$ y $Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$ identificadas por difracción de rayos X.

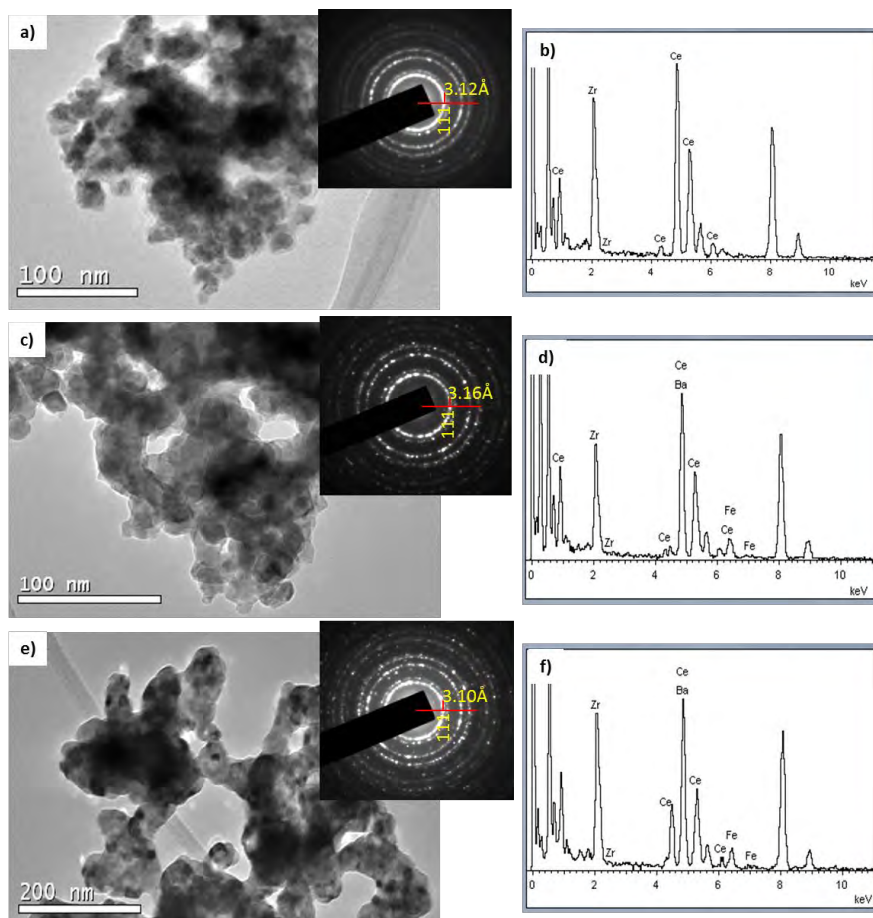


Figura V.19. Imágenes TEM de bajos aumentos y diagramas SAED de **a)** soporte $Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$ y **b)** correspondiente espectro XEDS; **c)** Ba-Fe/Ce-Zr8 y **d)** correspondiente espectro XEDS; **e)** Ba-Fe/Ce-Zr9 y **f)** correspondiente espectro XEDS. Nótese que los diagramas de difracción de electrones muestran los anillos característicos de materiales policristalinos con cristales de pequeño tamaño.

Tabla V.4. Datos XEDS de los óxidos soportados Ba-Fe/Ce-Zr8 y Ba-Fe/Ce-Zr9.

% atómico	$Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$	Ba-Fe/Ce-Zr8	Ba-Fe/Ce-Zr9
Ba	..	63.78	67.75
Fe	..	36.22	32.25
Ce	63.03	62.73	63.04
Zr	36.97	37.27	36.96
Composición	$Ce_{0.63}Zr_{0.37}$	$Ba_{3.19}Fe_{1.81}/Ce_{0.63}Zr_{0.37}$	$Ba_{3.39}Fe_{1.61}/Ce_{0.63}Zr_{0.37}$

Para confirmar la distribución homogénea del óxido $\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_6$ sobre el soporte $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$, se han adquiridos mapas XEDS sobre diferentes partículas de las muestra calcinadas a 800 y 900 C. Las figuras V.20 y V.21 indican que tanto Ba como Fe se encuentran distribuidos de una forma homogénea sobre el soporte $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$.

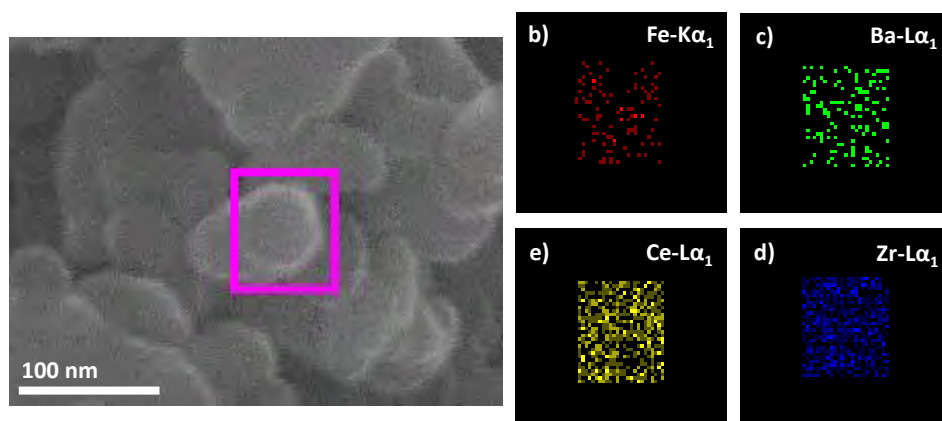


Figura V.20. a) Micrografía SEM para la muestra Ba-Fe/Ce-Zr8. y mapas composicionales para b) Fe, c) Ba, d) Ce, e) Zr, obtenidos por análisis XEDS de la zona remarcada.

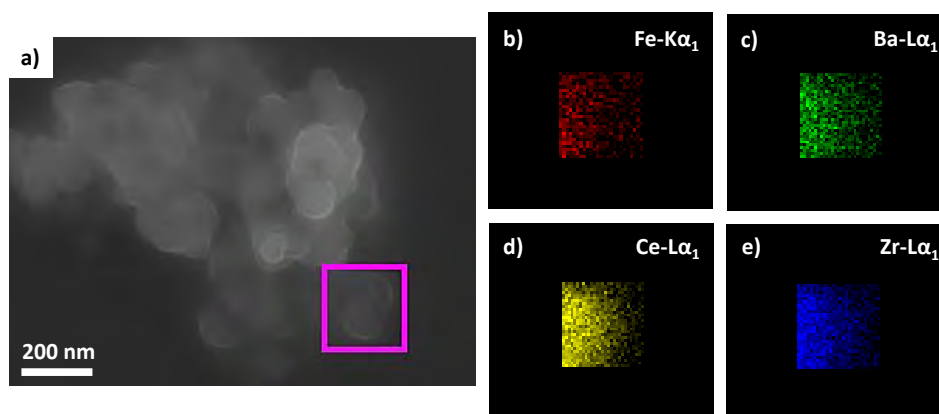


Figura V.21. a) Micrografía SEM para la muestra Ba-Fe/Ce-Zr9. y mapas composicionales para b) Fe, c) Ba, d) Ce, e) Zr, obtenidos por análisis XEDS de la zona remarcada.

La caracterización estructural, microestructural y analítica llevada a cabo sobre el catalizador soportado indica un recubrimiento homogéneo del soporte por el óxido $\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_6$ así como el tamaño de partícula manométrico del conjunto soporte-catalizador de la muestra calcinada a 800 °C. En este sentido hemos llevado a cabo el estudio del comportamiento catalítico de esta muestra respecto a la oxidación de CO que permita comparar su actividad con otros catalizadores basados en Fe.

V.H.3. Caracterización redox (RTP- H_2) y conversión de CO para Ba-Fe-O/ $Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$

La figura V.22 presenta los resultados del estudio de reducción RTP- H_2 de la muestra Ba-Fe/Ce-Zr8. Se han representado las señales correspondientes a consumo de O_2 ($m/c=32$) y formación de H_2O ($m/c=18$).

Por lo que se refiere a la señal de formación de agua, se observa la aparición de un pico que comienza a 300 °C, con dos máximos, centrados en torno a 480 y 550 °C, respectivamente. En cuanto a la señal de consumo de O_2 , se observa la aparición de un pico a 400 °C, seguido de una meseta hasta la aparición de otro pico ancho entre 700 y 850 °C, aproximadamente.

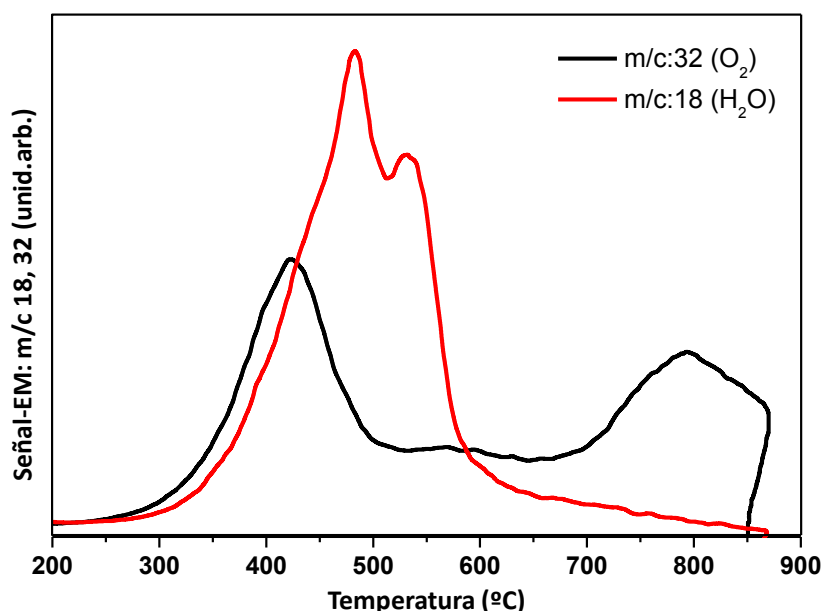


Figura V.22. Estudio mediante RTP- H_2 del catalizador soportado Ba-Fe/Ce-Zr8. Señales correspondientes a la formación H_2O ($m/c=18$) y consumo de O_2 ($m/c=32$).

Si se comparan los diagramas registrados para el soporte $Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$ [72] con el de la figura V.22, se observa que el pico de salida de agua, en ausencia del catalizador de Ba-Fe, aparece alrededor de 550 °C, mientras que para el catalizador soportado aparece a 480 °C, lo que significa que el proceso de reducción se desplaza hacia temperaturas relativamente más bajas.

Cabe señalar que se ha observado un comportamiento similar en el caso de catalizadores de oro soportado, Au/Ce-Zr. Se ha propuesto que este desplazamiento a temperaturas más bajas de la señal de formación de H_2O tiene un origen cinético [72].

Por otra parte, el primer pico de salida de O_2 , a 400 °C, indica que el catalizador soportado pierde parte de su oxígeno a esta temperatura.

La curva de conversión-temperatura del catalizador soportado se muestra en la figura V.23. La curva correspondiente al catalizador soportado Ba-Fe/Ce-Zr8, se desplaza a temperaturas más bajas respecto a lo observado tanto en la muestra $BaFeO_{2.78}$ como en el propio catalizador utilizado como soporte, lo que nos lleva a concluir que el óxido soportado presenta una mejor actividad catalítica.

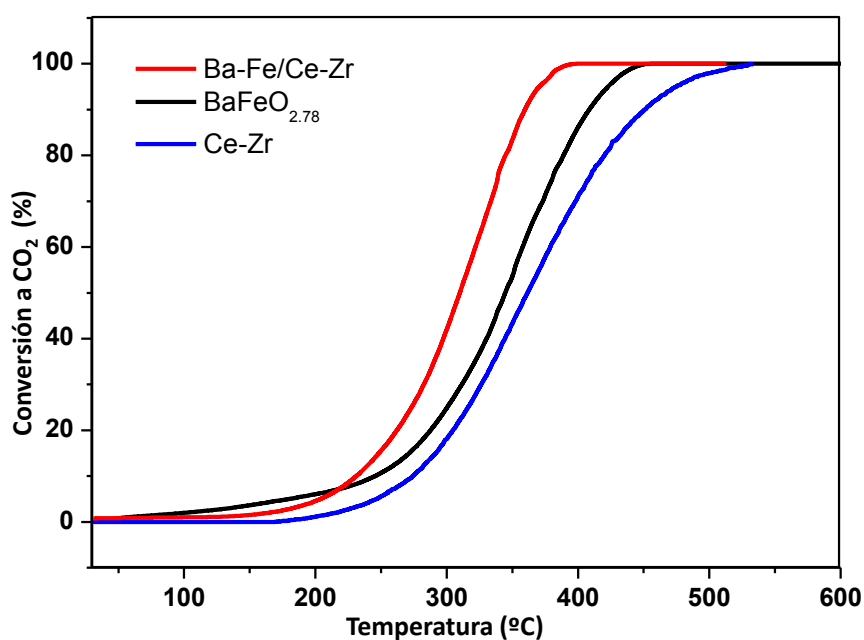


Figura V.23. Curvas de light-off para la oxidación catalítica de CO: $BaFeO_{2.78}$ (negro), $Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$ (azul) y Ba-Fe/Ce-Zr8 (rojo).

Utilizando el mismo método de impregnación a humedad incipiente, S. Colonna et al. [42] demostraron que los catalizadores soportados ($LaFeO_3/ZrO_2$) que contienen hierro presentan mayor actividad que el óxido ZrO_2 , usado como soporte; además observaron que la conversión de CO a CO_2 aumenta con la carga (% en peso) de Fe en el catalizador soportado, lo que confirma que el metal de transición es necesario para

el aumento de la actividad catalítica. Los autores sugieren que la mejor actividad de los catalizadores soportados se debe probablemente a la facilidad de cambio del estado de oxidación local del hierro en la superficie, lo que asegura la consiguiente mejora del proceso redox. A semejanza de estos resultados, parece probable que la actividad del material soportado $Ba_2Fe_3O_6/Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$ se deba a la elevada carga de Fe y a la buena dispersión del óxido $Ba_2Fe_3O_6$ sobre la superficie del soporte, lo que aumentaría el número de sitios activos responsables de la reacción y facilitaría el cambio del estado de oxidación del Fe sobre la superficie.

Bibliografía

- [1] W.F. Libby, *Science* **171**, 499-500 (1971).
- [2] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, P.E. Freeland, B.T. Matthias, *Science* **177**, 353-354 (1972).
- [3] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, D.W. Johnson, *Science* **180**, 62-64 (1973).
- [4] P.K. Gallagher, D.W. Johnson, F. Schrey, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1345-1352 (1974).
- [5] J. Zhu, H. Li, L. Zhong, P. Xiao, X. Xu, X. Yang, Z. Zhao, J. Li, *ACS Catal.* **4**, 2917-2940 (2014).
- [6] R.J. Bell, G.J. Millar, *J. Solid State Ionics* **131**, 211-220 (2000).
- [7] S. Royer, F. Bérubé, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A*, **282**, 273-284 (2005).
- [8] L. Wachowski, *Surf. Coat. Technol.* **29**, 303-311 (1986).
- [9] M.S.G. Baythoun, F.R. Sale, *J. Mater. Sci.* **17**, 2757-2769 (1982).
- [10] H. Taguchi, S. Yamada, M. Nagao, Y. Ichikawa, K. Tabata, *Mater. Res. Bull.* **37**, 69-76 (2002).
- [11] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, *Adv. Catal.* **36**, 237-328 (1989).
- [12] S. Kaliaguine, A. Van Neste, *U.S. Patent* 6, 017, 504, (2000).
- [13] S. Kaliaguine, A. Van Neste, *U.S. Patent* 6, 770, 256, (2004).
- [14] *Properties and Applications of Perovskite-type Oxides*; L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, Eds., Marcel Dekker Inc.: New York, (1993).
- [15] M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* **101**, 1981-2018 (2001).
- [16] P.K. Gallagher, D.W. Johnson, J.P. Remeika, F. Schrey, L.E. Trimble, E.M. Vogel, R.J.H. Voorhoeve, *Mater. Res. Bull.* **10**, 529-538 (1975).

- [17] C.H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li, *Science* **327**, 1624-1627 (2010).
- [18] U. Schneider, L. Hackermüller, S. Will, Th. Best, I. Bloch, T.A. Costi, R.W. Helmes, D. Rasch, A. Rosch, *Science* **322**, 1520-1525 (2008).
- [19] M. Randeria, N. Trivedi, A. Moreo, R.T. Scalettar, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2001-2004 (1992).
- [20] R.A. Ojifinni, N.S. Froemming, J.L. Gong, M. Pan, T.S. Kim, J.M. White, G. Graeme Henkelman, C.B. Mullins, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6801-6812 (2008).
- [21] M.R. Balasubramanian, R. Natesan, P. Rajendran, *J. Sci. Ind. Res.* **34**, 500-506 (1984).
- [22] B. Viswanathan, *J. Sci. Ind. Res.* **146**, 151 (1984).
- [23] L.G. Tejuca, *J. Less-Comm. Met.* **146**, 261-270 (1988).
- [24] E. Vrieland, *J. Catal.* **32**, 415-428 (1974).
- [25] M. O'Connell, A.K. Norman, C.F. Hüttermann, M.A. Morris, *Catalysis Today* **47**, 123-132 (1999).
- [26] R. Spinicci, A. Tofanari, A. Delmastro, D. Mazza, S. Ronchetti, *Mat. Chem. Phys.* **76**, 20-25 (2002).
- [27] N.A. Merino, B.P. Barbero, P. Grange, L.E. Cadus, *J. Catal.* **231**, 232-244 (2005).
- [28] B. Kucharczyk, W. Tylus, *Appl. Catal. A*, **335**, 28-36 (2008).
- [29] R. Spinicci, P. Martini, S. De Rossi, M. Faticanti, P. Porta, *J. Mol. Catal. A*, **176**, 253-265 (2001).
- [30] A. Delmastro, D. Mazza, S. Ronchetti, M. Vallino, R. Spinicci, P. Brovotto, M. Salis, *Mat. Sci. Eng. B*, **79**, 140-145 (2001).
- [31] S. Royer, D. Duprez, *Chem. Cat. Chem.* **3**, 24-65 (2011).
- [32] S. Royer, H. Alamdari, D. Duprez, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B*, **58**, 273-288 (2005).

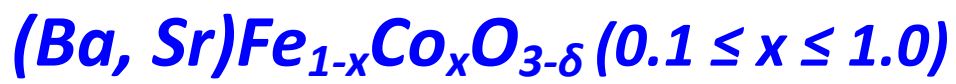
- [33] M.L. Ruiz-González, R. Cortés-Gil, A. Torres-Pardo, D. González-Merchante, J.M. Alonso, J.M. González-Calbet, *Chem. Eur. J.*, **19**, 1-6 (2013).
- [34] J.C Grenier, J. Darriet, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 1219 (1976).

- [35] J.C Grenier, G.Schiffmacher, P. Caro, M.Puchard, P.Hagenmuller, J. Solid. State Chem., 20, 365 (1977).
- [36] J.M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, *J. Solid .State Chem.*, 266-272 (1987).
- [37] A. Hardy, *Acta Cryst.*, **15**, 179. (1962)
- [38] H. Taguchi, Y. Takeda, F. Kanamaru, M. Shimada y M. Koizumi. *Acta Cryst.*, **B33**, 1298. (1977).
- [39] M. Parras, M. Vallet-Regi, J. M. Gonzalez-Calbet, J-C. Grenier, P. Hagenmuller, J. Rodriguez-Carvajal, *Eur. J. S. S. Inorg. Chem.*, **26**, 299 (1989).
- [40] M. Parras, M. Vallet-Regi, J. M. Gonzalez-Calbet, J. C. Grenier, *J. Solide State. Chem.*, **83**, 121-131 (1989).
- [41] J. C. Grenier, A. Wattiaux, M. Pouchard, P. Hagenmuller and M. Parras, M. Vallet, J. Calbet, M. A. Alario-Franco, *J. S. S. Chem.*, **80**, 6-11 (1989).
- [42] S. Colonna, S. De Rossi, M. Faticanti, I. Pettiti, P. Porta, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **187**, 269-276 (2002).
- [43] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, *Applied Catalysis B: Environmental* **29**, 239-250 (2001).
- [44] T. Nitadori, T. Ichiki, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 621-621 (1988).
- [45] G. Kremenić, J.M.L. Nieto, J.M.D. Tascón, L.G. Tejuca, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 939-949 (1985).
- [46] H. Xian, F. Li, X. Li, X. Zhang, M. Meng, T. Zhang, N. Tsubaki, *Fuel Process. Technol.* **92**, 1718-1724 (2011).
- [47] W. Ma, E.L. Kugler, J. Wright, D.B. Dadyburjor, *Energy Fuels* **20**, 2299-2307 (2006).
- [48] J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascón, L.G. Tejuca, *J. Catal.* **89**, 209-216 (1984).
- [49] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
- [50] C.K. Costello, M.C. Kung, H.-S. Oh, Y. Wang, H.H. Kung, *Appl. Catal. A: General* **232**, 159-168 (2002).
- [51] M.P. Yeste, J.C. Hernández, S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, J.A. Pérez-Omil, J.M. Pintado, *Catalysis Today* **141**, 409-414 (2009).

- [52] E. del Río, G. Blanco, S. Collins, M.L. Haro, X. Chen, J.J. Delgado, J.J. Calvino, S. Bernal, *Top Catal.* **54**, 931-940 (2011).
- [53] T. Premkumar, D. Kim, K. Lee, K.E. Geckeler, *Gold Bull.* **40**, 321-327 (2009).
- [54] C.B. Mullins, W.H. Weinberg, en: G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 3, first ed., Wiley-VCH, New York, 1997, p. 972.
- [55] M. Boaro, F. Giordano, S. Recchia, V.D. Santo, M. Giona, A. Trovarelli, *Appl. Catal. B: Environmental* **52**, 225-237 (2004).
- [56] C. Mondelli, V.D. Santo, A. Trovarelli, M. Boaro, A. Fusi, R. Psaro, S. Recchia, *Catal. Today* **113**, 81-86 (2006).
- [57] Y. Teraoka, T. Harada, S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 1887-1891 (1998).
- [58] S. Shin, H. Arakawa, Y. Hatakeyama, K. Ogawa, K. Shimomura, *Mater. Res. Bull.* **14**, 633-639 (1979).
- [59] C.A. Chagas, F.S. Toniolo, R.N.S.H. Magalhaes, M. Schmal, *Int. J. Hydrogen. Energ.* **37**, 5022-5031 (2012).
- [60] J.J. Zhu, X.G. Yang, X.L. Xu, K.M. Wei, *J. Phys. Chem., C* **111**, 1487-1490 (2007).
- [61] Y. Wu, T. Yu, B.S. Dou, C. X. Wang, X. F. Xie, Z. L. Yu, S. R. Fan, Z. R. Fan, L. C. Wang, *J. Catal.* **120**, 88-107 (1989).
- [62] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, *Chem. Rev.*, **114**, 10292-10368 (2014).
- [63] P. Mars, D.W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. (Suppl. Issue 1)*, **3**, 41-57 (1954).
- [64] E. R. S. Winter, *Adv. Catal.*, **10**, 196-241 (1958).
- [65] P.D. Petrolekas, I.S. Metcalfe, *J. Catal.* **152**, 147-163 (1995).
- [66] P.D. Petrolekas, I.S. Metcalfe, *J. Catal.* **157**, 545-549 (1995).
- [67] N. Wang, X. Yu, Y. Wang, W. Chu, M. Liu, *Catal. Today*, **212**, 98-107 (2013).
- [68] M. Alifanti, N. Blangenois, M. Florea, B. Delmon, *Appl. Catal., A* **280**, 255-265 (2005).
- [69] J. Zhang, X. Weng, Z. Wu, Y. Liu, H. Wang, *Appl. Catal. B*, **126**, 231-238 (2012).
- [70] Y. Kathiraser, W. Thitsartarn, K. Sutthiumporn, S. Kawi, *J. Phys. Chem., C* **117**, 8120-8130 (2013).

- [71] M. Montorsi, C. Brisi, *Ann. Chim. (Rome)*, **62(9)**, 641–645 (1972)
- [72] S.E. Collins, J.M. Cies, E. del Río, M. López-Haro, S. Trasobares, J.J. Calvino, J.M. Pintado, S. Bernal. *J. Phys. Chem.*, **C 111**, 14371-14379 (2007).

VI: Sistema



VI.A. Objetivos

En los capítulos anteriores se ha llevado a cabo un estudio microestructural y de actividad catalítica en el sistema BaFeO_{3-δ}. Como complemento a dicho estudio resulta de interés analizar el efecto que, sobre dichas propiedades, tendría la sustitución parcial de los cationes en las subredes A y B, lo que puede alterar la estabilidad de la estructura al variar el tamaño de los cationes presentes, así como cambiar las propiedades redox de la perovskita al sustituir el hierro por otro metal de transición; este hecho traería aparejado un cambio en el número de vacantes en la red aniónica, lo que debería afectar al comportamiento catalítico del material, tal como se describió en el capítulo previo.

La estructura de un material con flexibilidad estructural para una determinada composición depende, entre otros factores, del tamaño relativo de los cationes que ocupan las posiciones A y B, de la configuración electrónica del catión B y de la estequiometría aniónica. Así naturaleza del catión que ocupa la posición B de la perovskita, tiene un efecto directo en las estructuras del sistema BaFe_{1-x}Co_xO_{3-δ}, de tal manera que los dos miembros extremos, BaFeO_{3-δ} y BaCoO₃, exhiben simetría hexagonal con distintos politipos. Así, la fase BaCoO₃ está formada únicamente por octaedros que comparten caras (estructura 2H) [1], mientras que la fase BaFeO_{3-δ} se compone de octaedros que pueden compartir caras o vértices (estructura 6H) [2]. Por otra parte, se ha puesto de manifiesto que la sustitución de Sr por Ba, conduce a la estabilización de algunas fases hexagonales dentro del sistema Ba_ySr_{1-y}Fe_{1-x}Co_xO_{3-δ}. Como ejemplo, la fase de composición Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-δ}, presenta una transformación cúbica–hexagonal tras un tratamiento térmico a 800 °C en aire [3].

En base a los antecedentes mencionados, en este capítulo se estudiará, la incorporación de estroncio en la subred A y de cobalto en la subred B de la especie, BaFeO_{2.78}. En primer lugar, se prepararán diferentes fases del sistema BaFe_{1-x}Co_xO_{3-δ}, con el fin de estudiar la influencia de la sustitución del Fe por Co en la estructura cristalina inicial de BaFeO_{2.78}, tanto desde el punto de vista microestructural como de actividad catalítica, asociado al cambio del grado de sustitución. En segundo lugar, se sintetizarán las especies SrFeO_{3-δ} y SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ}, para poner de manifiesto la

influencia de la sustitución en la subred A sobre las propiedades estructurales y de catálisis de estas fases en comparación con los resultados obtenidos para BaFeO_{2.78}.

VI.B. Preparación de los materiales

En función de los resultados descritos en el capítulo II para el derivado BaFeO_{2.78}, se ha utilizado el proceso sol-gel como método de preparación de las distintas fases del sistema BaFe_{1-x}Co_xO_{3-δ} (0.1 ≤ x ≤ 1), a partir de las cantidades estequiométricas de Ba(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃·9H₂O y Co(NO₃)₂·6H₂O. Se han preparado muestras en todo el margen de composición 0.1 ≤ x ≤ 1, para lo que se han llevado a cabo sucesivos tratamientos térmicos en horno de aire durante 24 horas, a 800 °C para las fases de menor contenido en cobalto (x = 0.1, 0.2) y a 1000 °C para el resto.

VI.C. Análisis químico

VI.C.1. Determinación de la composición catiónica por XEDS

La composición catiónica local se ha determinado por la técnica de XEDS. Se han recogido varios espectros por muestra correspondientes a diferentes cristales. En la tabla VI.1. se recogen los datos obtenidos para una de las muestras analizadas, de composición nominal BaFe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-δ}. Como se puede observar, la composición experimental en todos los cristales analizados se encuentra dentro de límite del error de la técnica empleada, lo que permite concluir que existe un buen acuerdo entre las composiciones nominal y experimental.

Tabla VI.1. Resultados del análisis por XEDS de la muestra BaFe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-δ}

Ensayo	% Ba	% Fe	% Co	Composición experimental
1	54.30	41.82	3.88	BaFe _{0.78} Co _{0.07} O _{3-δ}
2	52.77	43.16	4.07	BaFe _{0.82} Co _{0.08} O _{3-δ}
3	50.59	43.63	5.78	BaFe _{0.86} Co _{0.11} O _{3-δ}
4	49.77	44.91	5.32	BaFe _{0.9} Co _{0.1} O _{3-δ}
Promedio	51.86	43.38	4.76	BaFe_{0.84}Co_{0.11}O_{3-δ}

Para el resto de las muestras se han obtenido resultados similares, que aparecen en la Tabla VI.2 donde se indican las composiciones promedios obtenidas. En general los resultados presentan una buena concordancia entre los valores nominales y los observados para todo el rango de composiciones.

Tabla VI.2. Valores promedio del análisis por XEDS para BaFe_{1-x}Co_xO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 1.0).

Composición nominal	Composición experimental
BaFe _{0.9} Co _{0.1} O _{3-δ}	BaFe _{0.84} Co _{0.11} O _{3-δ}
BaFe _{0.8} Co _{0.2} O _{3-δ}	BaFe _{0.78} Co _{0.21} O _{3-δ}
BaFe _{0.7} Co _{0.3} O _{3-δ}	BaFe _{0.69} Co _{0.28} O _{3-δ}
BaFe _{0.6} Co _{0.4} O _{3-δ}	BaFe _{0.57} Co _{0.38} O _{3-δ}
BaFe _{0.5} Co _{0.5} O _{3-δ}	BaFe _{0.49} Co _{0.5} O _{3-δ}
BaFe _{0.4} Co _{0.6} O _{3-δ}	BaFe _{0.37} Co _{0.58} O _{3-δ}
BaFe _{0.3} Co _{0.7} O _{3-δ}	BaFe _{0.30} Co _{0.66} O _{3-δ}
BaFe _{0.2} Co _{0.8} O _{3-δ}	BaFe _{0.19} Co _{0.78} O _{3-δ}
BaFe _{0.1} Co _{0.9} O _{3-δ}	BaFe _{0.10} Co _{0.85} O _{3-δ}

VI.C.2. Determinación del contenido en oxígeno por ATG

Una vez conocida la composición catiónica del material preparado, el análisis termogravimétrico permite determinar el contenido en oxígeno y la estabilidad térmica de dicho material. El análisis se lleva a cabo en una electrobalanza Cahn D-200. Aproximadamente, 100 mg de muestra se calientan a una velocidad constante de 2 °C·min⁻¹ hasta una temperatura máxima de 700 °C en una atmósfera estática de 0.3 bar H₂ / 0.2 bar He, hasta la formación de los productos finales de reducción. Se ha determinado la composición de oxígeno para las muestras BaFe_{1-x}Co_xO_{3-δ} en el rango 0.1 ≤ x ≤ 0.4. Dicha composición es 2.80 para x = 0.1, 0.2 y 2.86 para x = 0.3, 0.4. Como se comentará más adelante las muestras para x ≤ 0.5 presentan mezcla de fases por lo que no se ha podido determinar su composición aniónica.

VI.C.3. Difracción de rayos X de polvo

Todas las muestras obtenidas en este capítulo han sido caracterizadas mediante difracción de rayos X de polvo, los resultados se presentan en la figura VI.1. En el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.2$ se observa una primera disolución sólida con fases tipo perovskita de simetría hexagonal y grupo espacial $P6_3/mmc$, mientras que en el intervalo $0.3 \leq x \leq 0.4$ se estabiliza una disolución sólida de simetría cúbica, grupo $Pm-3m$. En el caso de la composición $x = 0.5$, se obtiene una mezcla de fases, una de simetría cúbica y otra hexagonal 5H. Por último, en el intervalo de $0.6 \leq x \leq 1.0$ desaparece la fase cúbica y sólo se observa una mezcla de las fases hexagonales tipo 5H y 12H.

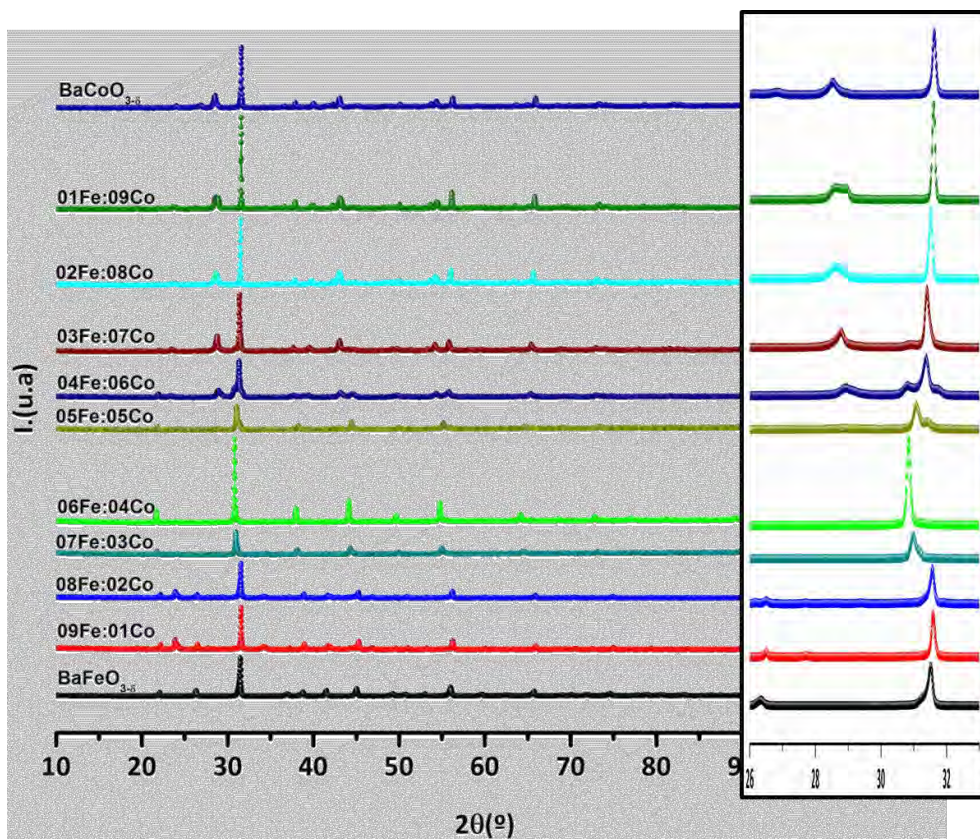


Figura VI.1. Diagramas de difracción de rayos x de las muestras $\text{BaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$, ampliación del intervalo entre 26 y 33°.

A partir de la composición $x = 0.3$, y a medida que aumenta el contenido en Co, los máximos característicos de la fase hexagonal 6H desaparecen, dando lugar a la formación de otros máximos correspondiente a fases, cúbicas o hexagonales 5H y 12H.

En los apartados siguientes se realiza una caracterización más detallada de todas las disoluciones sólidas obtenidas para este sistema.

VI.D. Caracterización estructural y microestructural

VI.D.1. Muestras de composición $\text{BaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$)

El primer paso para la caracterización estructural de las muestras de la composición $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.80}$ y $\text{BaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.80}$ ha consistido en realizar un refinamiento, empleando el método de Rietveld, de los datos de difracción de rayos X. Este refinamiento se ha llevado a cabo a partir de las posiciones atómicas correspondientes a la fase isomorfa, BaTiO_3 [4]. El ajuste de los diagramas de las fases $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.80}$ y $\text{BaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.80}$ se presenta en la figura VI.2.

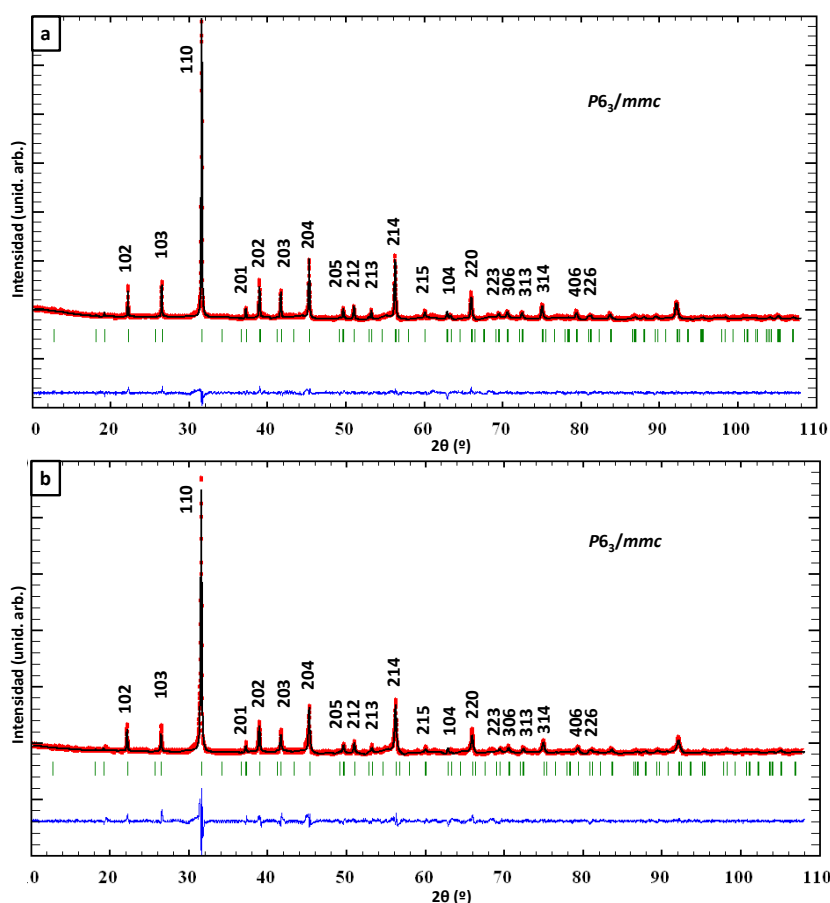


Figura VI.2. Resultado del refinamiento estructural por el método de Rietveld para las muestras: **a)** $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.80}$ y **b)** $\text{BaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.80}$ (rojo: experimental, negro: calculado, azul: diferencia).

Como se puede observar todos los máximos se indexan a una fase de simetría hexagonal con grupo espacial $P6_3/mmc$. En la tabla VI.3. se recogen los parámetros de red y volumen de celda, así como los factores de acuerdo que resultan del refinamiento de los datos de rayos X por el método Rietveld para las muestras indicadas.

Tabla VI.3. Refinamiento estructural para las fases $\text{BaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2.80}$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$).

Parámetros	$\text{BaFeO}_{2.78}$	$\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.80}$	$\text{BaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.80}$
$a(\text{\AA})$	5.6811(6)	5.5687(1)	5.6616(3)
$b(\text{\AA})$	5.6811(6)	5.5687(1)	5.6616(3)
$c(\text{\AA})$	14.0158(16)	13.8385(7)	13.8501(15)
$V(\text{\AA}^3)$	391.754(2)	383.682(2)	384.470(5)
R_p		3.58	4.30
R_{wp}		4.78	6.25
R_{exp}		3.66	3.66
χ^2		1.71	2.92

En la figura VI.3 se presentan varias imágenes de SEM para la muestra $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.80}$. Estas imágenes revelan que el material final obtenido consta de partículas redondeadas con una distribución homogénea de granos.

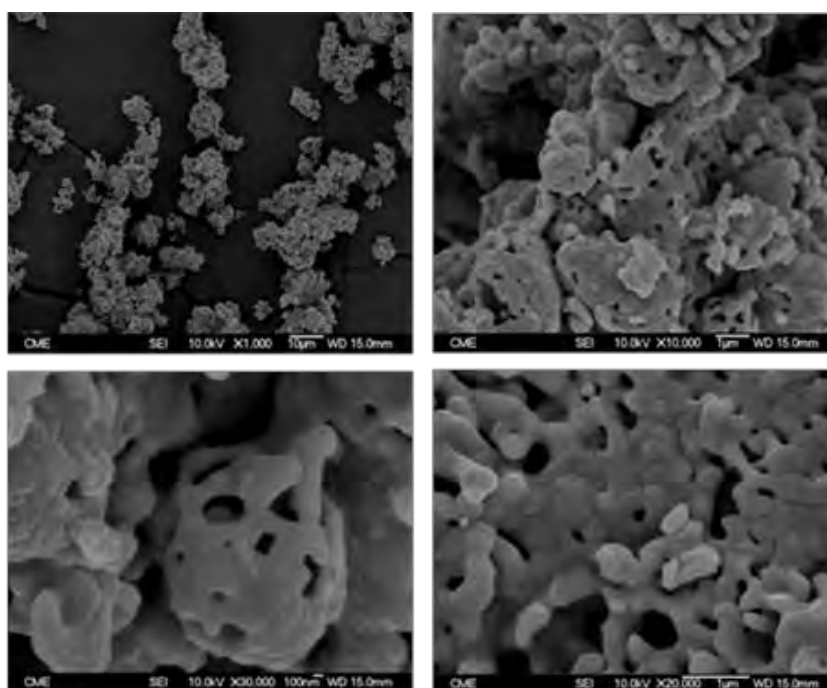


Figura VI.3. Micrografías SEM de la muestra $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ a diferentes aumentos.

Los diagramas SAED a lo largo de los ejes de zona $[001]_h$ y $[011]_h$ de la fase anterior (figura VI.4), presentan características similares a las de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$, descrita en el capítulo IV. Se aprecia el conjunto de reflexiones de menor intensidad (en rojo) que revelan la formación de una superestructura de tipo 6H.

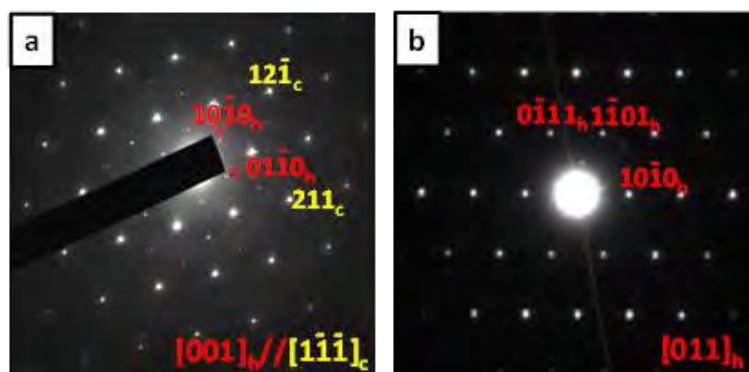


Figura VI.4. Diagrama de SAED de la muestra $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.80}$ a lo largo del eje de zona **a)** $[001]_h$ y **b)** $[011]_h$.

La imagen de HRTEM (figura VI.5) presenta diferencias de contraste en diversas zonas, lo que puede ser debido, bien a la heterogeneidad del espesor de la partícula estudiada, por lo que el contraste del borde del cristal aparecerá más claro que las zonas interiores del mismo, o bien a la presencia de dominios de diferente simetría.

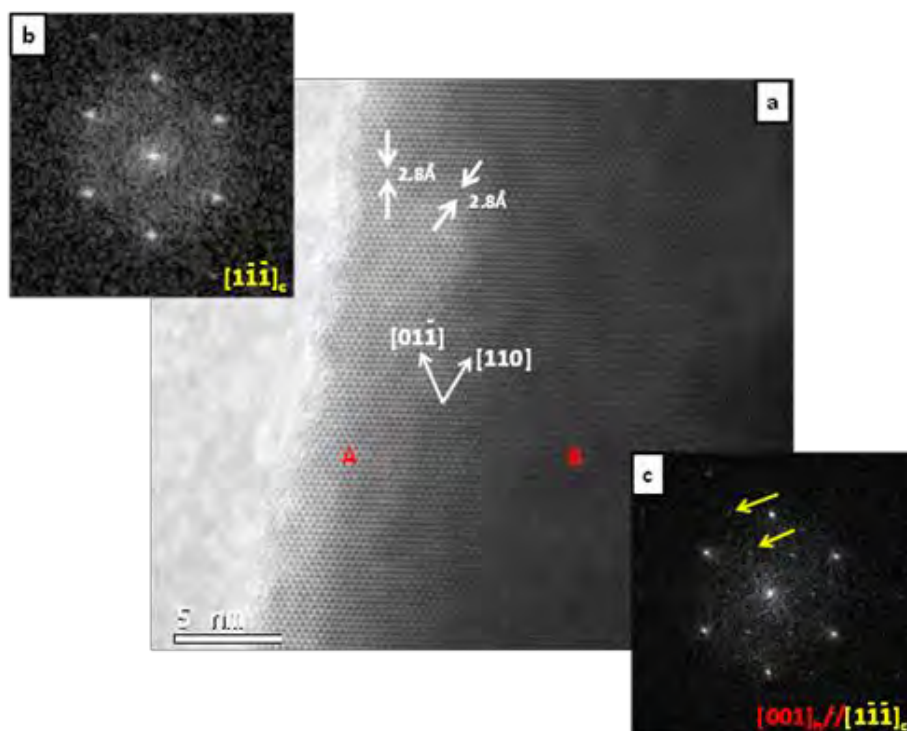


Figura VI.5. **a)** Imagen HRTEM para $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.80}$ a lo largo de la proyección $[001]_h//[1-1-1]_o$, **b)** FFT de la zona A y **c)** FFT de la zona B.

La FFT de la zona A, correspondiente al borde del cristal, muestra, únicamente reflexiones asignables a una estructura de simetría cúbica. Por otro lado la FFT correspondiente a la zona B muestra la existencia, además de reflexiones intensas que indexan en el sistema cúbico, de reflexiones extras de menor intensidad (indicadas con flechas amarillas) que corresponden a la estructura de simetría hexagonal 6H, en consonancia con la imagen SAED a lo largo del eje de zona $[001]_h$ (figura VI.4a). Esta observación nos permite concluir que la fase $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.80}$ es una perovskita que cristaliza en la estructura hexagonal 6H con intercrecimiento de dominios cúbicos. Esta presencia de dominios cúbicos en una composición tan próxima a la inicial permite pensar en la existencia algún tipo de desequilibrio en la composición catiónica, en determinadas zonas del cristal, que sea responsable de este fenómeno.

Por otra parte, el estudio microestructural de la fase $\text{BaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.80}$ confirma, en líneas generales, lo observado por difracción de rayos X, aunque presenta una situación ligeramente más compleja. Se observan diagramas SAED (figura VI.6) en los que, además de los máximos intensos característicos de una fase cúbica, se observan reflexiones de menor intensidad y difracción difusa en varias direcciones, lo que sugiere la existencia de varios dominios de distintas simetrías.

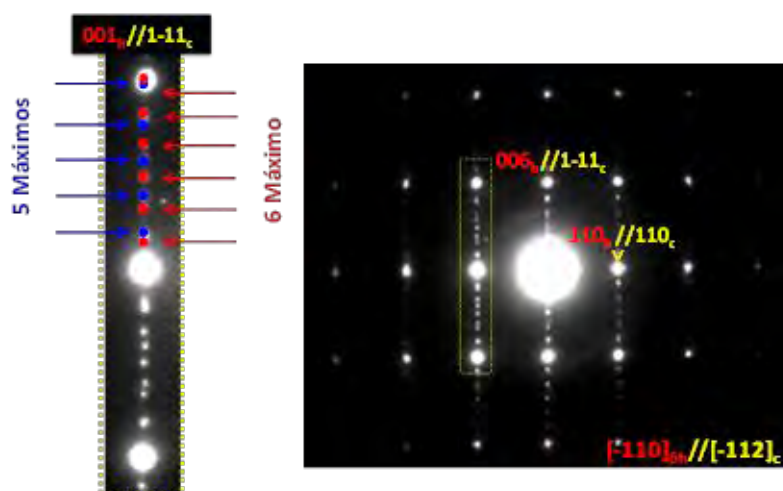


Figura.VI.6. Diagrama SAED de la muestra $\text{BaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.80}$ a lo largo del eje de zona $[-110]_h$ e imagen ampliada de la dirección $[001]_h$.

Un estudio detallado de estos máximos extra muestra la coexistencia de dos conjuntos de reflexiones, cuyo perfil de intensidades a lo largo de esta dirección (figura VI.7), pone de manifiesto la presencia de un conjunto 6 máximos equidistantes con

una distancia de $\approx 14 \text{ \AA}$ (rojo) y otro de 5 máximos con una distancia de $\approx 12 \text{ \AA}$ (azul), lo que se debería a la presencia de dos superestructuras, una de orden 6 y la otra de orden 5.

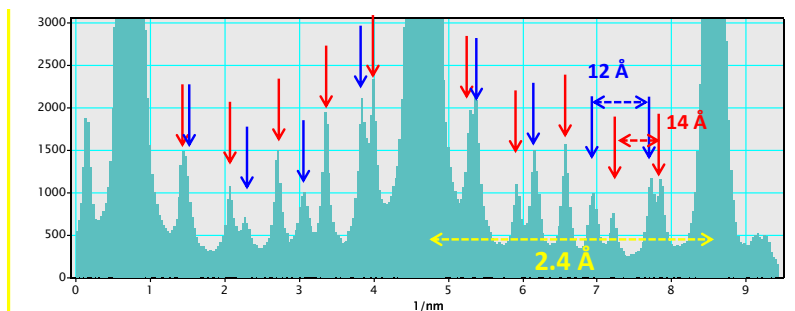


Figura VI.7. Perfil de intensidades a lo largo de la dirección $[001]_h$.

Esta superposición de las reflexiones de orden 6 y 5 se ha observado en más de un eje de zona, así, el diagrama SAED a lo largo de $[010]_h$ (figura VI.8) revela este fenómeno se repite en todos los cristales de la muestra $\text{BaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.80}$.

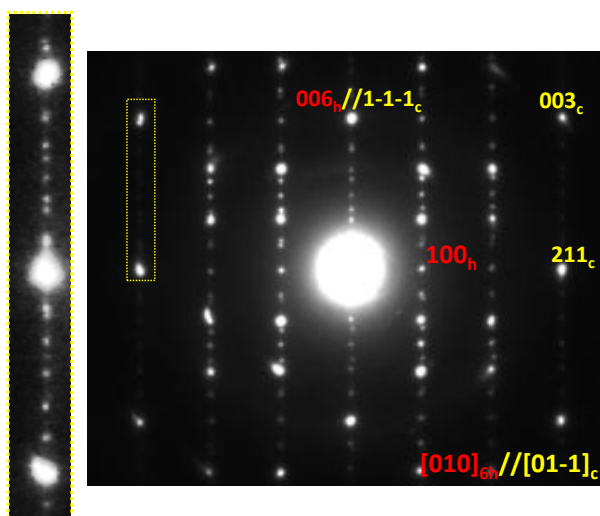


Figura VI.8. Diagrama SAED de la muestra $\text{BaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.80}$ a lo largo del eje de zona $[-110]_h$.

Una característica frecuentemente observada en estas fases es la presencia de maclas, lo que se aprecia en la imagen de HRTEM a lo largo del eje $[010]_h$ (figura VI.9) de la fase $\text{BaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.80}$. En dicha imagen se observan tres áreas (A, B y C) con diferentes periodicidades. Las distancias interplanares 4.0 \AA y 2.9 \AA medidas en direcciones perpendiculares del dominio A, corresponden a las distancias interplanares de las familias (100) y $(0-1-1)$ para una celda cúbica. El dominio C presenta las mismas características que el dominio A, lo que indica que ambas regiones son estructuralmente idénticas, aunque giradas unos 120° una respecto a la otra. El dominio B, situado entre los anteriores, presenta distancias interplanares de 14.5 y 5.8 \AA correspondientes a los planos (001) y (100) de una celda de hexagonal tipo 6H.

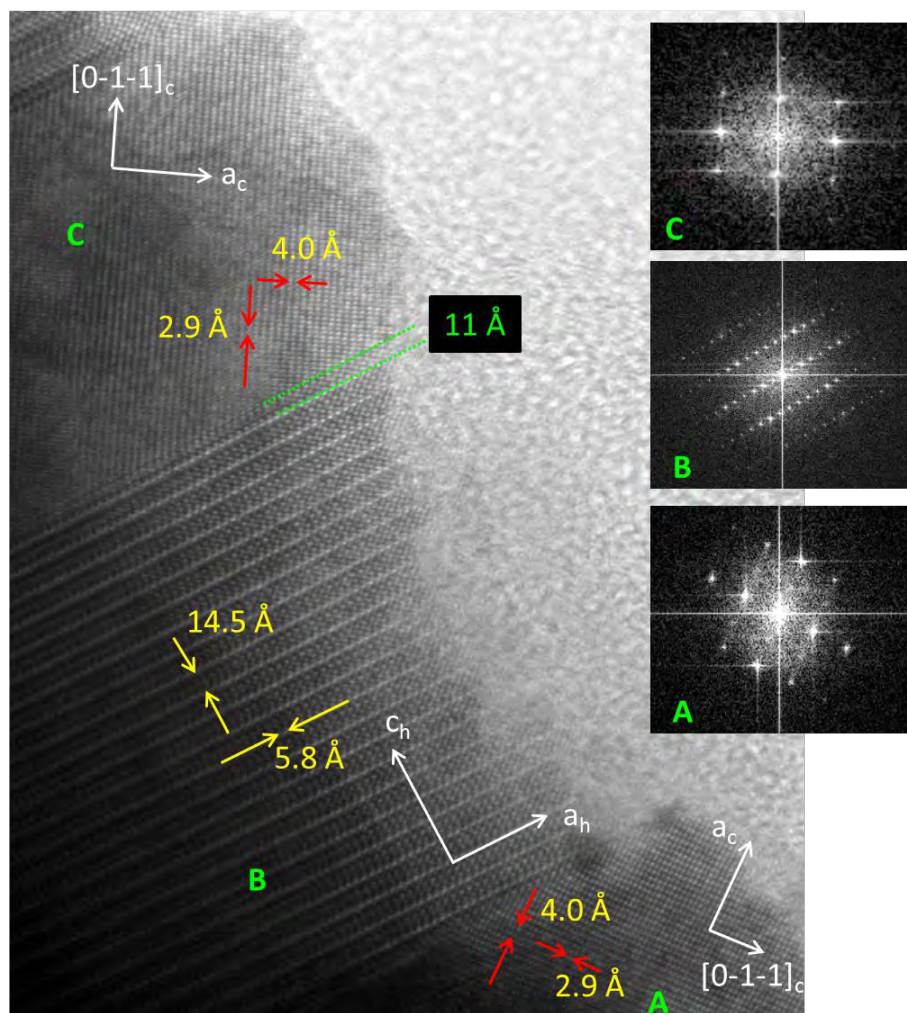


Figura VI.9. a) Imagen HRTEM a lo largo del eje de zona $[010]_h$ mostrando la presencia de varios dominios; **b)** FFT del dominio A; **c)** FFT del dominio B; **d)** FFT del dominio C.

Por último, se puede apreciar un dominio estrecho, rectangular, en la intersección de los dominios A, cúbico, y B, hexagonal. Dicho dominio presenta distancias interplanares de 11 y 4.9 Å que corresponden con la estructura hexagonal 5H.

La figura VI.10. nos presenta un modelo con alternancia de dominios según la secuencia cúbico-5H-6H-5H-cúbico. El dominio correspondiente a la fase 5H, que permite la transición entre el dominio cúbico y el 6H, es relativamente estrecho, pero suficiente para reflejarse en el diagrama de difracción de electrones (figura VI.6).

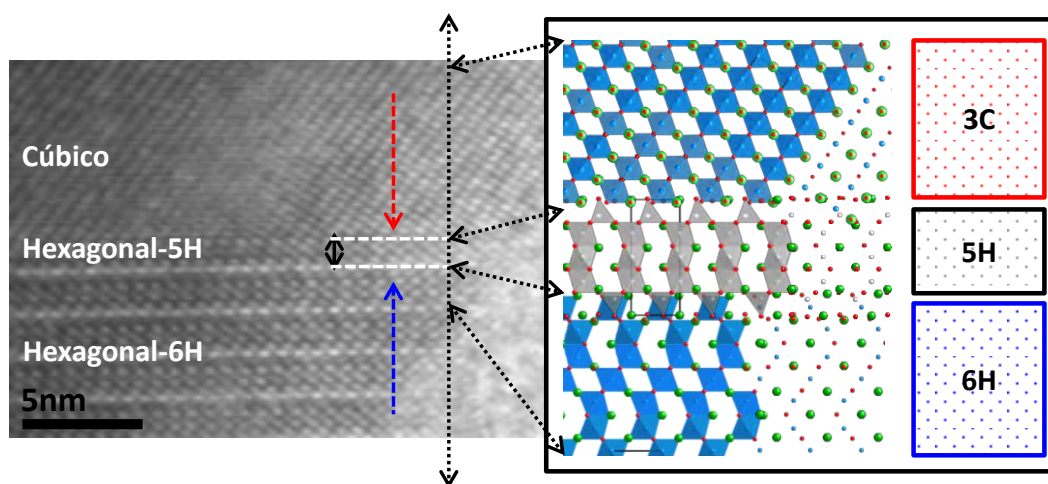


Figura VI.10. Esquema representativo de la alternancia de dominios en la fase $\text{BaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.80}$.

Además, los dominios A y C muestran una variación irregular del contraste, de acuerdo con la difracción difusa observada en el diagrama SAED. Un análisis más detallado de varias zonas del cristal permite sugerir la existencia de una cierta periodicidad que se encuentra desordenada en *clusters* de diferentes dimensiones.

En la figura VI.11 se presenta la variación de los parámetros a y c de la celda hexagonal y del volumen de la misma en función del contenido en Co de la muestra. Se observa una disminución drástica de los parámetros al sustituir un 10 % de Fe(III) por Co(III) , lo que se atribuye al menor tamaño de este ion ($r_{\text{Fe(III)}} = 0.645 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co(III)}} = 0.61 \text{ \AA}$). Por otra parte, en la muestra con un 20 % de sustitución se aprecia un aumento de los parámetros de la celda unidad, lo que se puede atribuir a que el Co(III) adicional produciría la sustitución parcial de los iones Fe(IV) , de menor tamaño ($r_{\text{Fe(IV)}} = 0.585 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co(III)}} = 0.61 \text{ \AA}$).

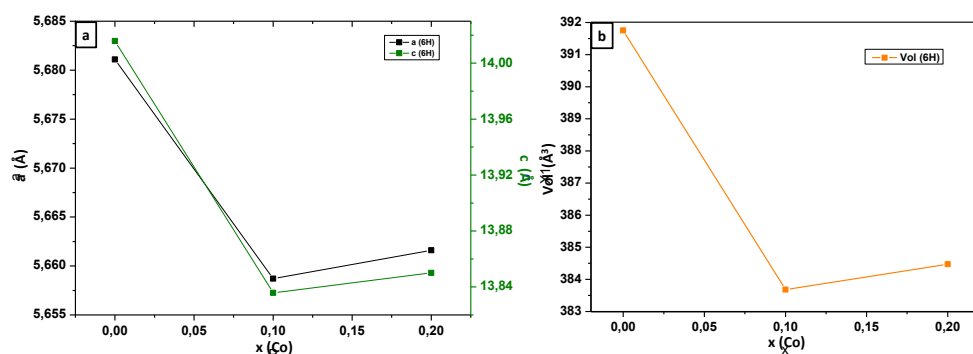


Figura VI.11. a) Variación de los parámetros a y c y **b)** volumen de la celda unidad en el sistema $\text{BaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$).

Estas diferencias de tamaño entre los iones que ocupan la posición B de la perovskita pueden dar lugar a una microestructura formada por dominios de diferente simetría, que podría estar originada por una distribución heterogénea de dichos cationes, dando lugar a la acomodación preferente de los cationes Fe y Co en la estructura hexagonal o cúbica.

El refinamiento por el método Rietveld de las fases $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.80}$ y $\text{BaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.80}$ ha permitido determinar las distancias interatómicas presentes en la celda hexagonal 6H y compararlas con las encontradas en la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$ (Tabla VI.4 y figura VI.12)

Tabla VI.4. Distancias interatómicas en el sistema $\text{BaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$).

Distancia (Å)	$\text{BaFeO}_{2.78}$	$\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.80}$	$\text{BaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.80}$
Ba1-O1	2.9364(2)	2.9940(10)	3.1082(2)
Ba1-O2	3.1636 (2)	3.0808 (7)	3.0773 (15)
Ba2-O1	2.8429(2)	2.8456(5)	2.8671(14)
	2.8438(3)	2.8065(11)	2.7486(2)
Ba2-O2	2.9548(2)	2.7896(9)	2.8194(18)
M1-O1	2.1083(17)	2.1366(5)	2.1908(10)
M2-O1	1.8222(15)	1.6200(3)	1.5267(6)
M2-O2	2.0368(14)	2.2076(6)	2.2038(15)
M1-M2	3.9301(3)	3.7555(7)	3.7174(18)
M2-M2	2.6767(3)	3.2138(16)	3.3841(4)

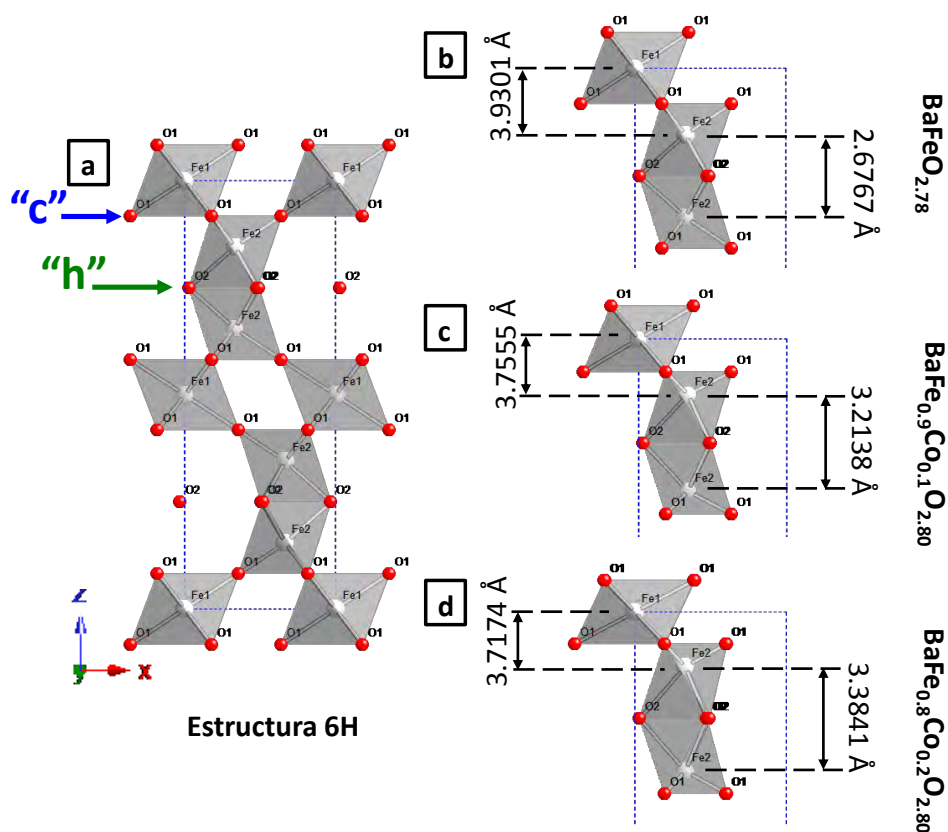


Figura VI.12. Esquema representativo de la variación de las distancias M1-M2 y M2-M2 en las capas cúbicas y hexagonales para las fases $\text{BaFeO}_{2.78}$, $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.80}$, $\text{BaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.80}$.

A partir de estos datos (figura VI.13) se puede apreciar cómo se produce una disminución de la distancia entre los metales que forman la capa cúbica (M1-M2) mientras que aumenta la distancia entre los que forman la capa hexagonal (M2-M2).

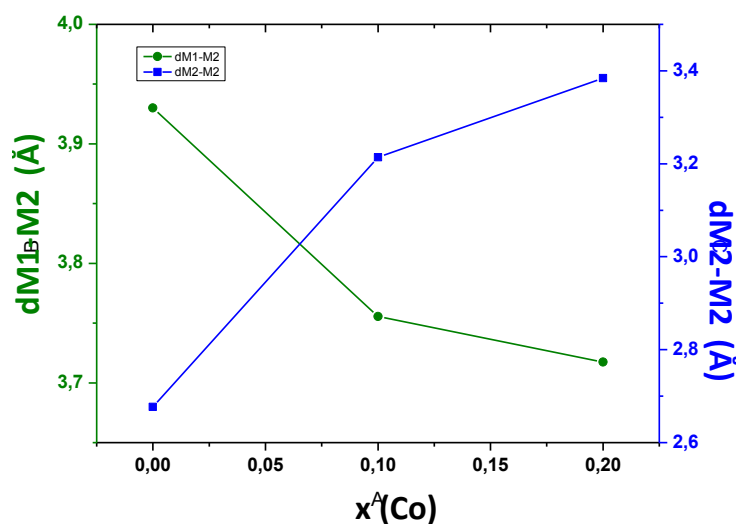


Figura VI.13. Variación de las distancias M1-M2 y M2-M2 en la celda hexagonal en función de x en las fases de composición $\text{BaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$).

Como se puede apreciar la distancia M2-M2 (capa “h”) aumenta drásticamente al introducir el cobalto en la subred B, a la vez que se produce una disminución similar en la distancia M1-M2 (capa “c”). Este alargamiento se debería a la entrada preferente del cobalto en las capas cúbicas, lo que desplazaría al Fe(III), más grande a las capas hexagonales.

De manera análoga se observa una distorsión en las distancias metal-oxígeno en las capas hexagonales, lo que indica un desplazamiento del metal desde el centro del octaedro hacia las capas cúbicas adyacentes que estaría en consonancia con la variación observada de las distancias metal-metal. Estos desplazamientos darán lugar a ligeras distorsiones en los octaedros, lo que facilitaría la acomodación de iones de diferente tamaño permitiendo mantener la estabilidad del politipo 6H.

VI.D.2. Muestras de composición $\text{BaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.4$)

El refinamiento de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras $\text{BaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{2.86}$ y $\text{BaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{2.86}$ indica ambas fases cristalizan en una celda simetría cúbica, grupo espacial $Pm-3m$, con parámetros 4.090(2) Å y 4.1046(15) Å , respectivamente (figura VI.14). El buen ajuste de los perfiles de difracción indica la obtención de fases cúbicas, libres de impurezas.

El cambio estructural desde la fase hexagonal, descrita en el apartado anterior, a la cúbica parece estar derivado de la acomodación preferente del cobalto en las capas cúbicas, ya mencionada. Al aumentar la cantidad de cobalto presente no sería posible acomodar las distorsiones crecientes a la fase hexagonal, lo que provocaría el cambio de simetría (figura VI.15).

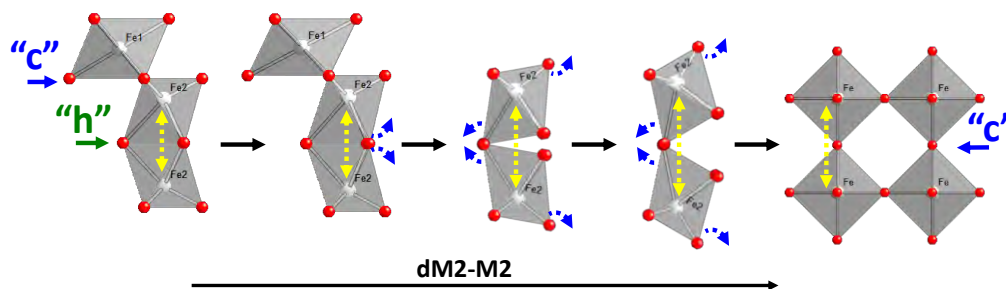


Figura VI.15. Representación del paso de una capa “h” a “c” por incorporación de Co.

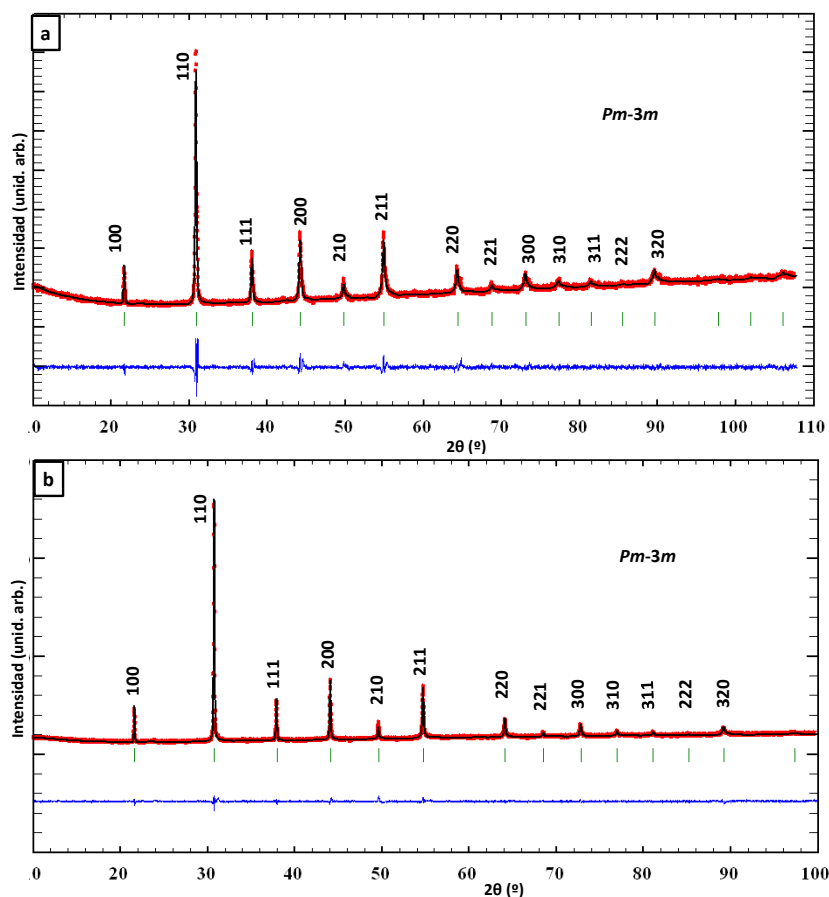


Figura VI.14. Refinamiento estructural por el método de Rietveld de las fases **a)** $\text{BaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{2.86}$ ($R_p = 2.82$, $R_{wp} = 4.07$, $R_{exp} = 3.27$, $\chi^2 = 1.55$) y **b)** $\text{BaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{2.86}$ ($R_p = 2.28$, $R_{wp} = 2.96$, $R_{exp} = 2.38$, $\chi^2 = 1.55$).

Las imágenes de difracción de electrones (figura VI.16) confirman la indexación cúbica de los datos de difracción de rayos X. Adicionalmente, se observan unas líneas de difracción difusas en la dirección $[-11-1]$ del diagrama realizado a lo largo del eje de zona $[-112]$.

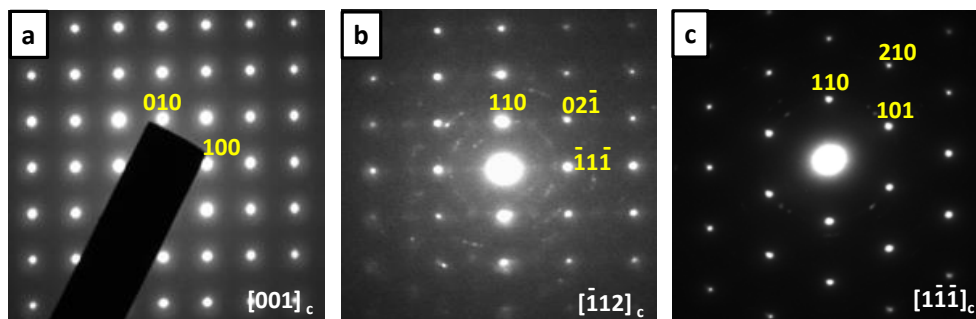


Figura VI.16. Diagramas SAED de la fase $\text{BaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{2.86}$ a lo largo de los ejes de zona **a)** $[001]_c$, **b)** $[-112]_c$ y **c)** $[1-1-1]_c$.

En la imagen de HRTEM de la figura VI.17 se aprecia que la difracción difusa observada en el diagrama SAED se corresponde con una variación irregular del contraste.

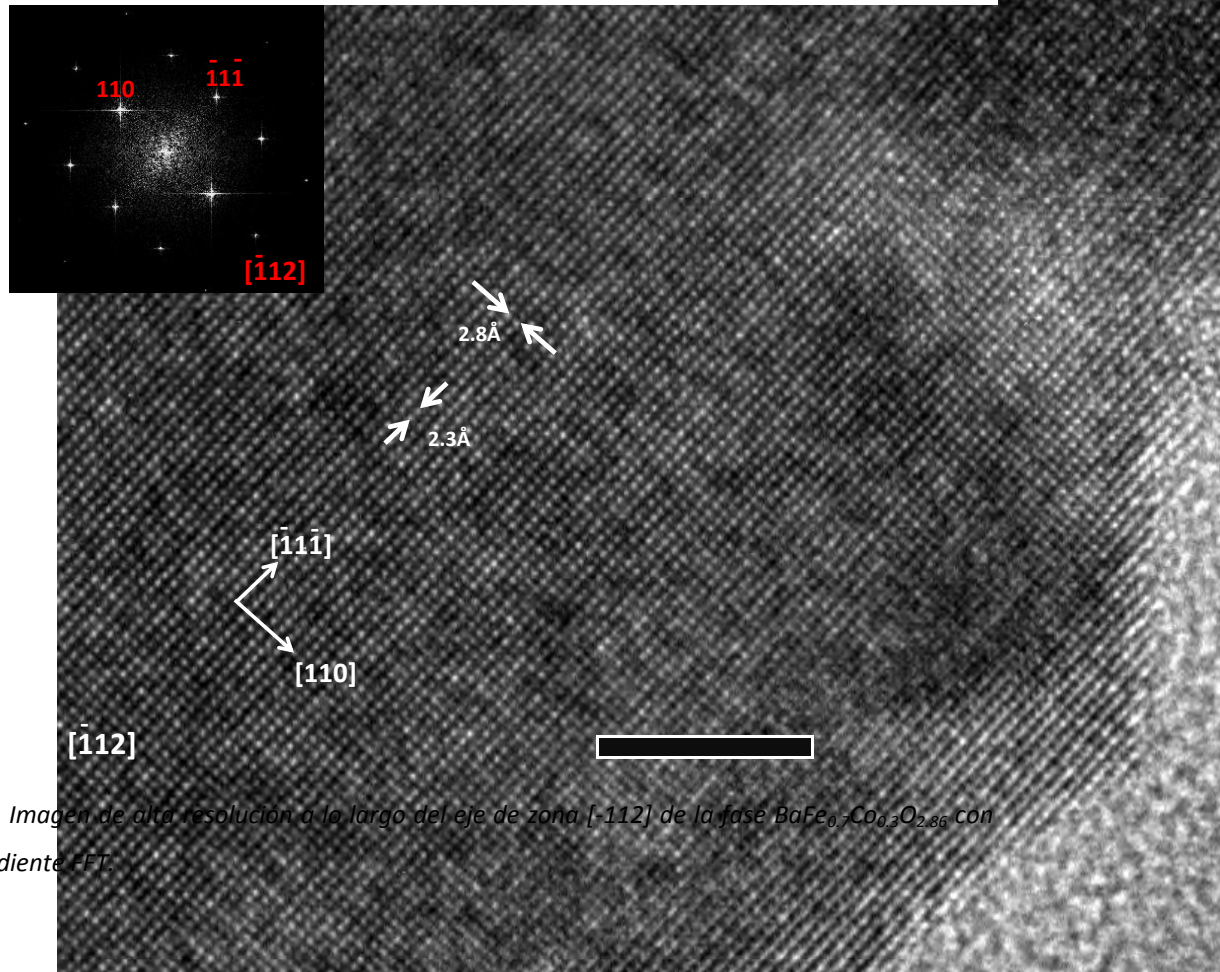


Figura VI.17. Imagen de alta resolución a lo largo del eje de zona $[-112]$ de la fase $\text{BaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{2.86}$ con su correspondiente FFT.

Al ampliar una zona de la imagen (figura VI.18), se aprecian puntos de mayor brillo (indicados en la imagen con flechas blancas) alternando con otros menos brillantes (flechas amarillas), dicha diferencia de contraste se observa claramente en el perfil de intensidades calculado sobre esta zona ampliada. Esta variación de contraste en las imágenes de HRTEM, junto con la falta nitidez de las reflexiones en los diagramas SAED, podría ser debida a algún tipo de desorden/desorden microestructural a corto alcance, como consecuencia de la presencia de vacantes de oxígeno desordenadas y/o la presencia de defectos estructurales en forma de microdominios de diferentes dimensiones.

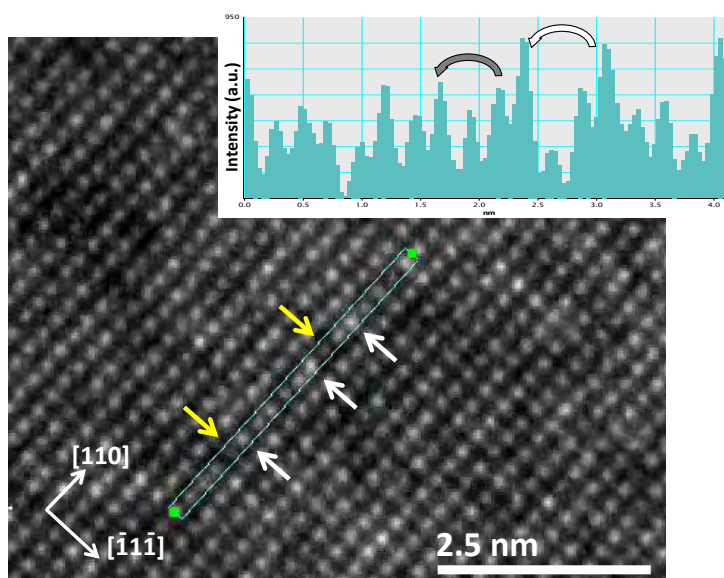


Figura VI.18. Ampliación de la imagen de alta resolución, a lo largo del eje de zona $[-112]$, de la fase $\text{BaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{2.86}$ y perfil de intensidades a lo largo de la dirección señalada.

Las imágenes de difracción de electrones de la muestra de composición $\text{BaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{2.86}$ se presentan en la figura VI.19. Como en la fase anterior, estos diagramas se indexan para una celda cúbica con un parámetro de celda de $\approx 4.1 \text{ \AA}$.

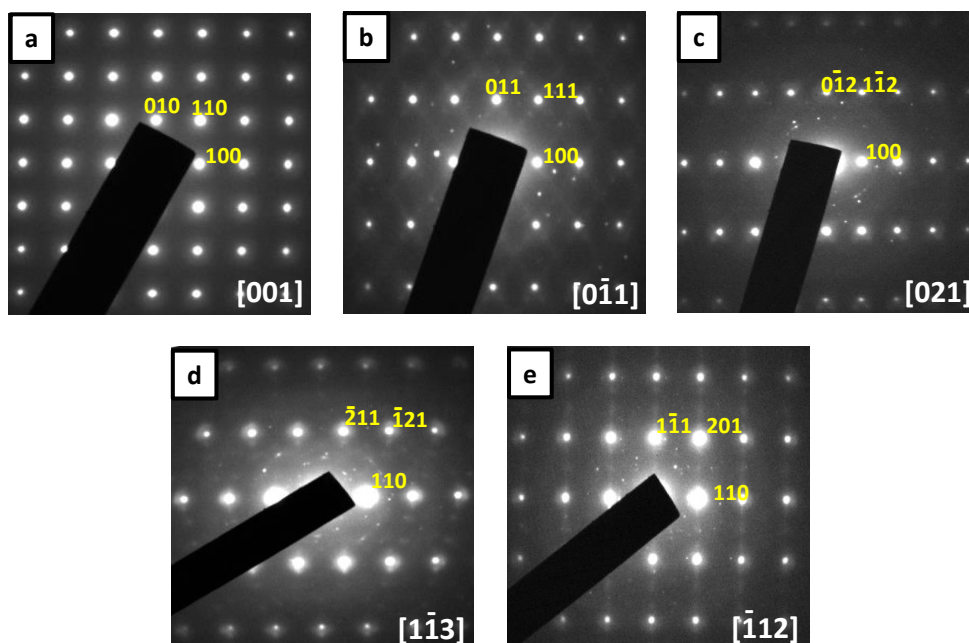


Figura VI.19. Diagramas SAED a lo largo de diversos ejes de zona para la fase $\text{BaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{2.86}$.

Los diagramas de difracción de electrones correspondientes a los ejes de zona $[0-11]$ y $[-112]$ (figura VI.19b y e), muestran, junto a las reflexiones características de la

celda cúbica, máximos de difracción débil y difracción difusa a lo largo de la dirección $[1-11]^*$ y equivalentes. La presencia de estos máximos difusos sugiere la existencia de zonas del cristal con orden a corta distancia, que podría explicarse por la existencia de orden catiónico debida a una distribución irregular de los átomos de Fe y Co en la estructura. La imagen de HRTEM a lo largo del eje de zona $[001]$ (figura VI.20) muestra que el cristal está formado por un único dominio con la periodicidad propia de la red cúbica de perovskita. Se puede observar en esta imagen ligeras diferencias de contraste, en consonancia con la difracción difusa encontrada en los diagramas SAED.

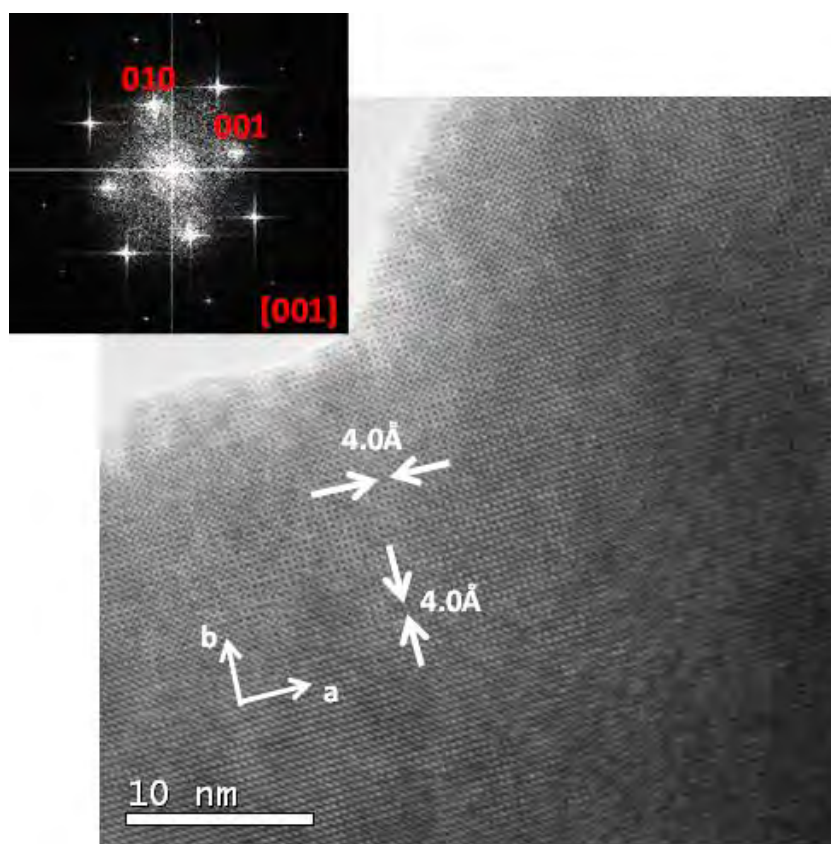


Figura VI.20. Imagen de HRTEM y FFT de la fase $\text{BaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{2.86}$ a lo largo del eje de zona $[001]$.

Del estudio estructural realizado merece destacar la formación de fases cúbicas en este rango de composición ($0.3 \leq x \leq 0.4$), lo que resulta especialmente notable a tratarse de disoluciones sólidas procedentes de dos politipos hexagonales, 6H- $\text{BaFeO}_{2.78}$ y 5H- $\text{BaCoO}_{2.80}$. Por el contrario, la incorporación de Co en la subred catiónica de la perovskita BaTiO_3 dando lugar al sistema $\text{BaTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2.97}$ no llega a cambiar el politipo 6H de la fase inicial [5].

Algunos autores sugieren que la estabilidad de la fase cúbica se debe a la incorporación del bario, de mayor tamaño, en la posición A de la perovskita, así la fase Sr_{0.5}Ba_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, favorece la estabilidad de la fase cúbica [6, 7]. La estabilización de la fase cúbica al sustituir Fe por Co para ciertas composiciones catiónicas también se ha encontrado en el sistema La_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{1-x}Co_xO_{3-δ} (0.4 ≤ x ≤ 0.7) [8], mientras que para composiciones mayores en cobalto se observa la formación de una mezcla de fases cúbica y 12H-hexagonal.

En resumen la concentración de Co(III) en el bloque de octaedros que forman la estructura va a ser uno de los factores determinantes del politipo adoptado para una determinada composición. Este factor sería el responsable de la relación Fe/Co que puede acomodar cada tipo estructural.

VI.D.3. Muestras de composición BaFe_{1-x}Co_xO_{3-δ} (0.5 ≤ x ≤ 1.0)

Por encima de un grado de sustitución x = 0.4, no se han podido aislar fases únicas sino que todas las muestras obtenidas presentan mezcla de fases. En este rango de composición se describirán dos fases como representativas: x= 0.5, que presenta mezcla de fases cúbica/hexagonal, y x= 0.9 con mezcla de dos fases hexagonales.

La fase de composición BaFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ} presenta un diagrama de difracción de rayos X algunas de cuyas reflexiones se indexan en simetría cúbica, mientras que las restantes corresponde a una estructura hexagonal tipo 5H (figura VI.1).

La caracterización mediante HRTEM (figura VI.21), pone de manifiesto la presencia de cristales desordenados formados, principalmente, por dos tipos de dominio. Dichos dominios presentan diferentes imágenes de FFT, lo que indica la formación de dos estructuras diferentes. Así, el dominio de la derecha de la imagen corresponde al sistema cúbico, con distancias de 4.10 Å y 2.84 Å, que corresponden a los espaciados de los planos (100) y (101), respectivamente. El segundo dominio, ampliado en la figura VI.21.b, presenta una serie de defectos que dificultan su identificación. El contraste de dichos defectos parece indicar una alternancia de secuencias de planos cúbicos/hexagonales a lo largo de la dirección (111)_c.

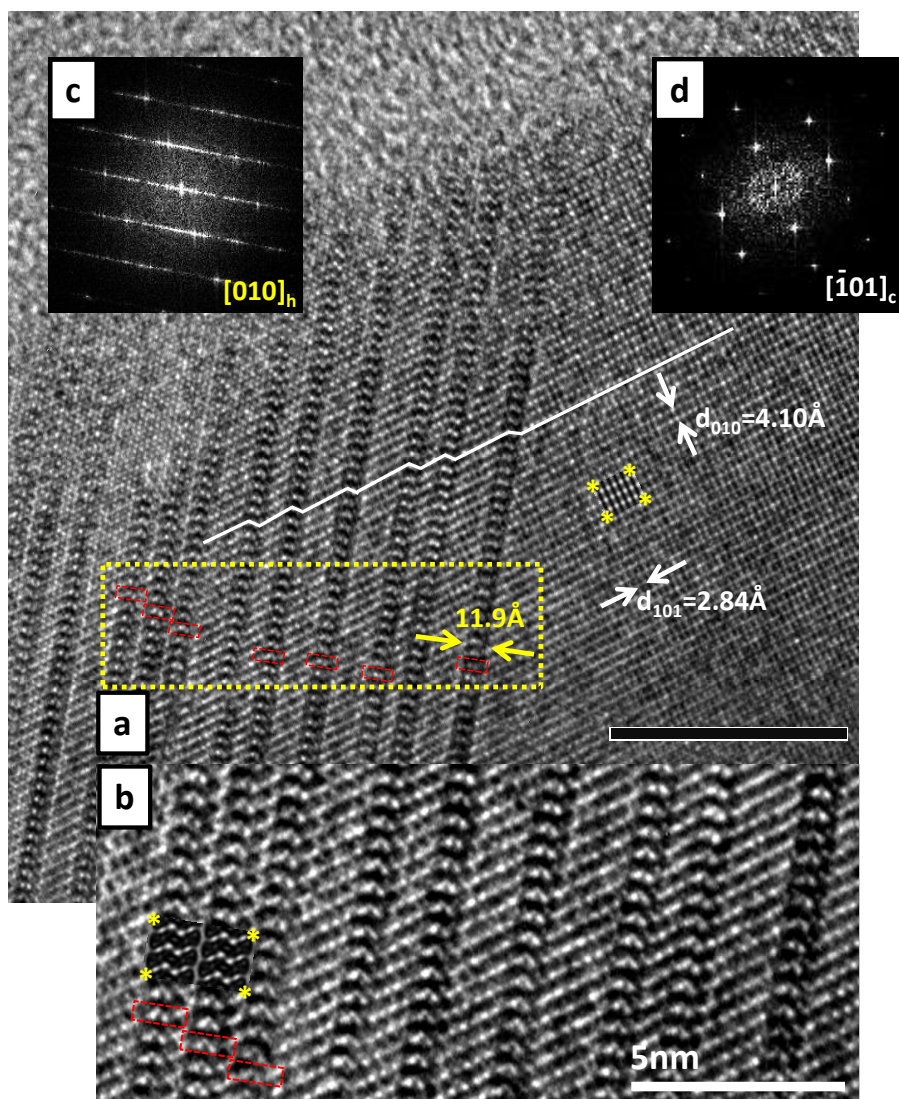
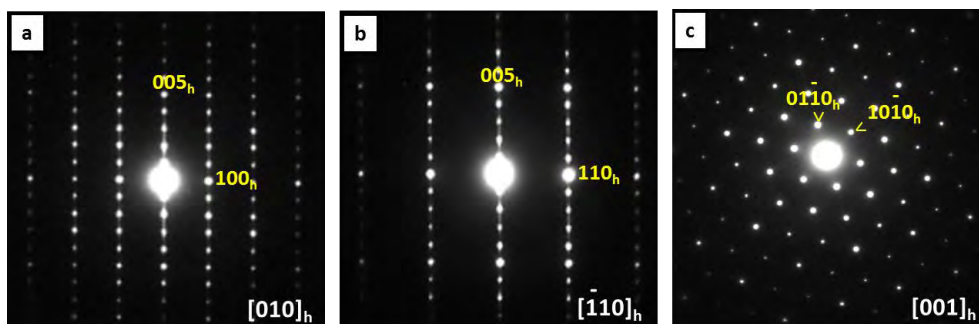


Figura VI.21. a) Imagen de HRTEM de la muestra $\text{BaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ a lo largo del eje de zona $[-101]_c$ **b)** ampliación del área remarcada en la imagen anterior, **c)** FFT del dominio anterior, **d)** FFT del dominio cúbico. Se insertan imágenes simuladas de ambos dominios.

Con objeto de facilitar la identificación de este dominio se ha simulado la imagen a partir de celdas unidad de simetría 5H, en función de las distancias 11.9 \AA y 4.9 \AA , que corresponden a los espaciados interplanares d_{001} y d_{100} de la celda hexagonal 5H. La imagen simulada coincide con la experimental para unos valores de espesor $t = 181 \text{ \AA}$ y desenfoque $\Delta F = -80 \text{ \AA}$.

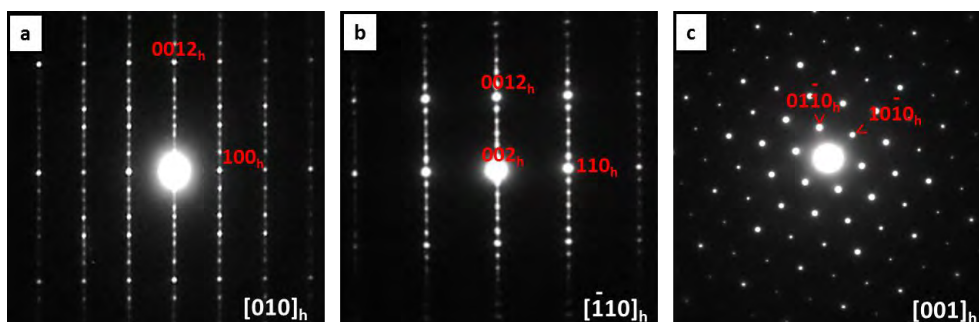
Por último se estudia una muestra de composición rica en Co, $\text{BaFe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$, como prototipo de la mezcla de fases hexagonales 12H y 5H que se observa en las fases con $x \geq 0.6$.



El estudio por difracción de electrones de la fase $\text{BaFe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ muestra la presencia de dos tipos de cristales, denotados como cristal 1 y cristal 2. En la figura VI.22 se recogen los diagramas SAED para el cristal 1 a lo largo de varios ejes de zona.

Figura VI.22. Diagrama SAED del cristal 1 de la muestra $\text{BaFe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ a lo largo de los ejes de zona de **a)** $[010]_h$, **b)** $[-110]_h$ y **c)** $[001]_h$.

Un análisis del diagrama a lo largo del eje de zona $[010]_h$, muestra la presencia de 4 máximos de superestructura en la dirección $[001]_h^*$ con distancias de 11.9 \AA , lo que corresponde una superestructura hexagonal de orden 5. Además también se aprecia la presencia de una línea difusa o “diffuse streaking” a lo largo de esa misma dirección.



La figura VI.23 recoge los diagramas SAED del cristal 2, donde se puede ver la aparición de 12 reflexiones débiles a lo largo de la dirección $[001]_h^*$ dando lugar a la formación de una superestructura de orden 12.

Figura VI.23. Diagrama SAED del cristal 2 de la muestra $\text{BaFe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ a lo largo de los ejes de zona de **a)** $[010]_h$, **b)** $[-110]_h$ y **c)** $[001]_h$.

A lo largo del eje de zona $[-110]_h$ se aprecian 5 máximos débiles a lo largo de $[001]_h^*$, así como “diffuse streaking” en la misma dirección; la distancia correspondiente, $\approx 14.5 \text{ \AA}$, puede ser asignada a la reflexión 002 de una

superestructura de orden 12 en consonancia con el diagrama anterior. Los diagramas correspondientes al plano basal a^*b^* son idénticos en ambos cristales, puesto que la formación de la superestructura solamente afecta a la dirección $[001]$ del cristal.

En consecuencia, los datos de difracción de electrones de la muestra $\text{BaFe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ indican la coexistencia de los dos politipos estructurales 5H y 12H, aunque cabe la ambigüedad de considerar que dichos politipos se presenten como fases segregadas o que aparezcan en un mismo cristal con intercrecimiento de diferentes dominios. Cabe señalar que la presencia del “diffuse streaking” en ambos cristales, favorece la idea del intercrecimiento de los politipos, 5H y 12H, en el mismo cristal.

Las imágenes HRTEM permiten verificar la presencia del intercrecimiento propuesto. En la figura VI.24 aparece la imagen del cristal 1 a lo largo del eje de zona $[010]_h$ y en la figura VI.25 la imagen del cristal 2 a lo largo del eje de zona $[-110]_h$.

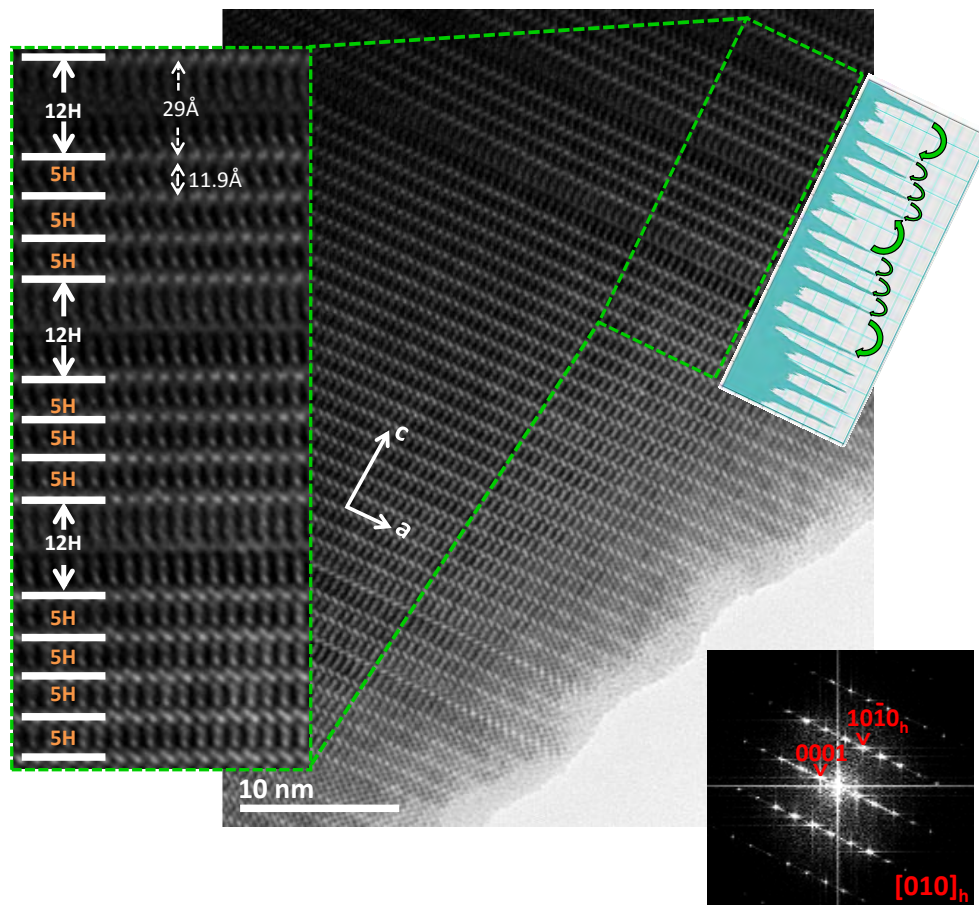


Figura VI.24. Imagen HRTEM del cristal 1 de la muestra $\text{BaFe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ a lo largo del eje de zona $[010]_h$ con su correspondiente FFT, ampliación de una zona del cristal y perfil de intensidades de la misma.

En la imagen HRTEM del cristal 1, se observa la presencia de franjas bien diferenciadas de distintos contrastes a lo largo del eje c . Estas franjas se identifican con intercrecimientos de la estructura 5H, distancias de 11.9 Å, que alternan, de manera irregular con franjas de espaciado 29 Å, correspondientes a intercrecimientos de la fase 12H, minoritaria en el cristal.

Por otra parte, la imagen HRTEM del cristal 2 a lo largo del eje de zona $[-110]_h$ (figura VI.25) muestra un cristal parcialmente ordenado donde se puede apreciar, mayoritariamente, franjas de espaciado 29 Å correspondientes al politipo 12H, intercaladas con franjas de distinto contraste y espaciado 11.9 Å, característico de la estructura 5H. En consecuencia la imagen del cristal 2 reproduce el intercrecimiento de los politipos 5H y 12H, aunque, en este caso y al contrario que en el cristal 1, la fase mayoritaria sería la 12H.

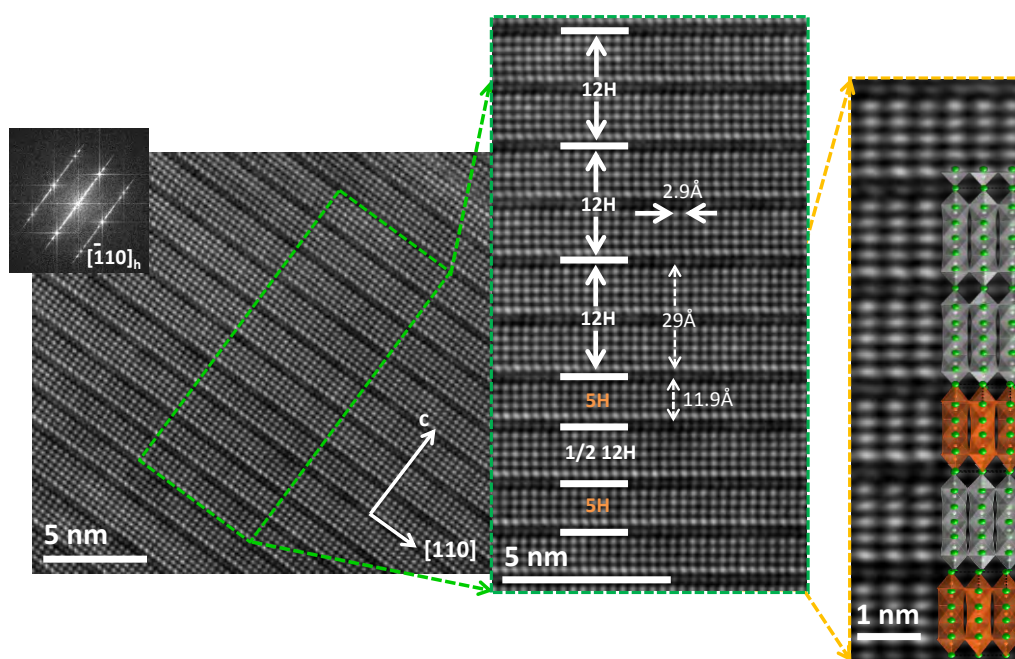


Figura VI.25. Imagen HRTEM del cristal 2 de la muestra $\text{BaFe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ a lo largo del eje de zona $[010]_h$ y ampliación sobre la que se reproduce el modelo de intercrecimiento de los politipos 5H y 12H.

La ampliación de una zona del cristal permite acoplar a la imagen el modelo estructural que reproduce el intercrecimiento del politipo 5H dentro del 12H. En la figura VI.26 se presentan estos modelos, para ambos tipos estructurales, en proyección a lo largo de $[010]_h$ y $[-110]_h$.

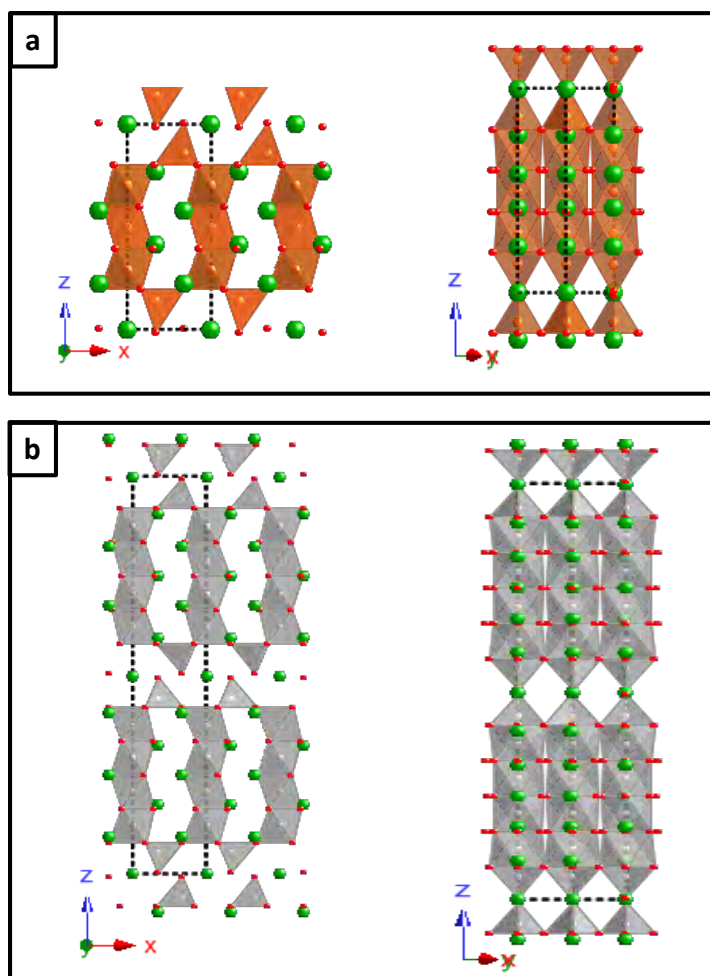


Figura VI.26. a) Proyección del modelo estructural del politipo 5H en las direcciones $[010]_h$ y $[-110]_h$
 b) Proyección del modelo estructural del politipo 12H en las mismas orientaciones.

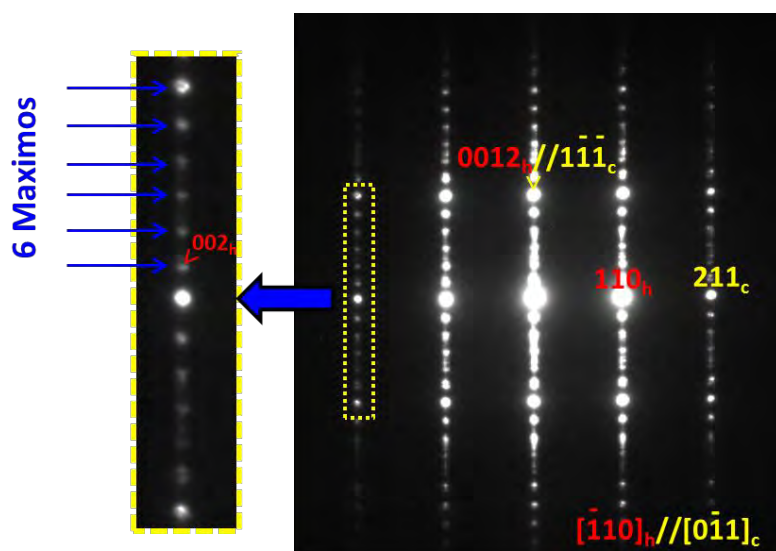


Figura VI.27. Diagrama SAED de la muestra $\text{BaCoO}_{3.6}$ a lo largo del eje de zona $[-110]_h$

Como colofón de la serie $\text{BaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$, se preparó la muestra con $x = 1$, $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, cuyo diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[-110]_h$ aparece en la figura VI.27. En este diagrama se observan máximos de difracción débiles a lo largo de la dirección $[001]_h^*$ cuyas intensidades presentan una cierta heterogeneidad. La distancia de 14.5 \AA entre estos máximos, coincide con el espaciado d_{002} característico de una celda hexagonal de orden 12. La imagen STEM-HAADF (figura VI.28) revela, al igual que en la muestra anterior, $\text{BaFe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$, un intercrecimiento de la fase 5H dentro de la mayoritaria 12H.

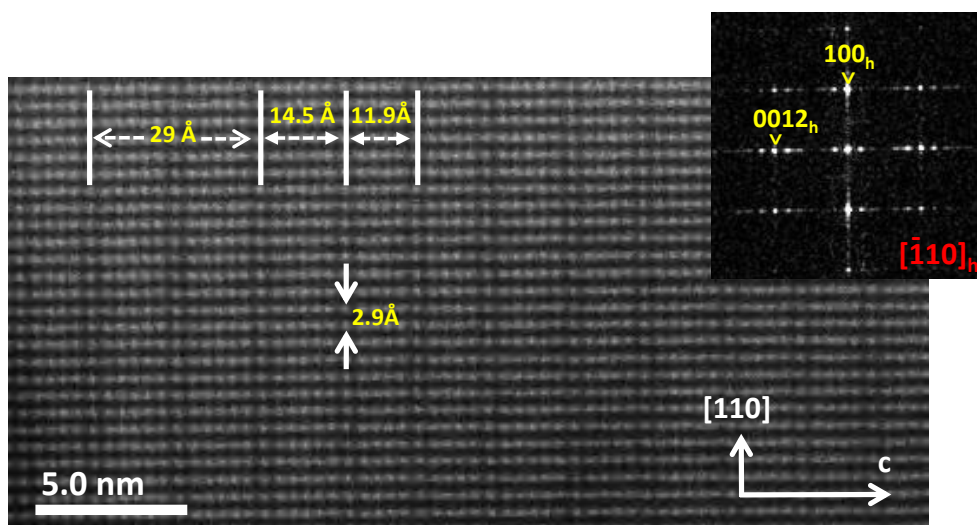


Figura VI.28. Imagen STEM-HAADF de la muestra $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ a lo largo del eje $[-110]_h$ y su FFT.

La imagen de la figura VI.29 presenta la ampliación de la imagen anterior, así como su imagen BF. Como se muestra en la imagen, las franjas de dimensiones 14.5 \AA y 2.9 \AA , pueden atribuirse a media celda del politipo 12H o, alternativamente, a una celda de un politipo $6H'$, recogido en la literatura [10], y cuyas dimensiones ($a = 5.68 \text{ \AA}$, $c = 14.3 \text{ \AA}$) se ajustan razonablemente a la imagen observada.

El politipo hexagonal $6H'$ ha sido identificado en el sistema $\text{BaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ [10, 11] y presenta una secuencia de capas (hchhhc) formado por $\frac{2}{3}$ de capas “hexagonales”, alternando con $\frac{1}{3}$ de capas “cúbicas”.

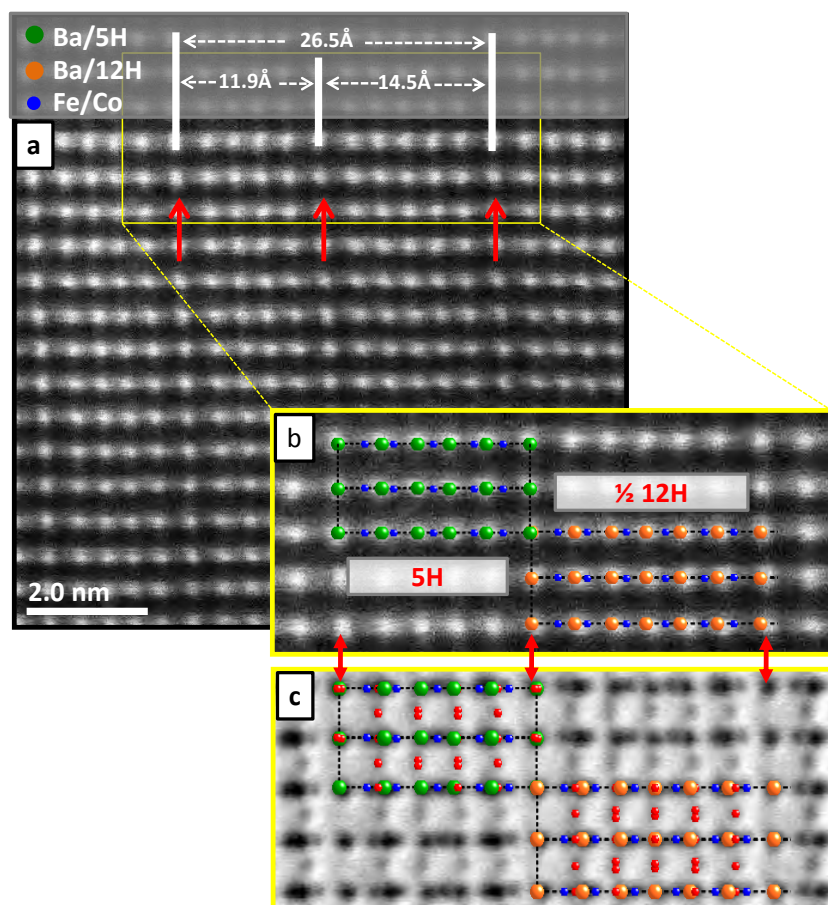


Figura VI.29. *a)* Imagen STEM-HAADF de la muestra $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ a lo largo de la proyección $[-110]$, *b)* ampliación de la imagen anterior, *c)* imagen de campo claro (BF) de la zona ampliada. En ambas ampliaciones se superponen los modelos estructurales de los politipos 5H y 12H.

La distribución de los átomos pesados en la estructura $6\text{H}'$ a lo largo de la proyección $[-110]$ coincide con la correspondiente a la celda 12H, lo que hace necesario un estudio de la imagen BF para obtener información sobre la distribución de los átomos ligeros, como es el caso del oxígeno. En la figura VI.30 se muestra una imagen de un detalle de la imagen de campo claro sobre la que se superponen los modelos estructurales de las dos celdas 12H y $6\text{H}'$.

La única diferencia significativa entre ambos modelos es que los metales B de los extremos de la celda 12H forman tetraedros, mientras que en la celda $6\text{H}'$ darían lugar a octaedros. La formación de estos octaedros en la estructura $6\text{H}'$ requiere la presencia de átomos de oxígeno adicionales, ausentes en la estructura 12H. La imagen BF confirma la ausencia de dichos átomos de oxígeno lo que ratifica la formación de la estructura 12H en lugar de la $6\text{H}'$.

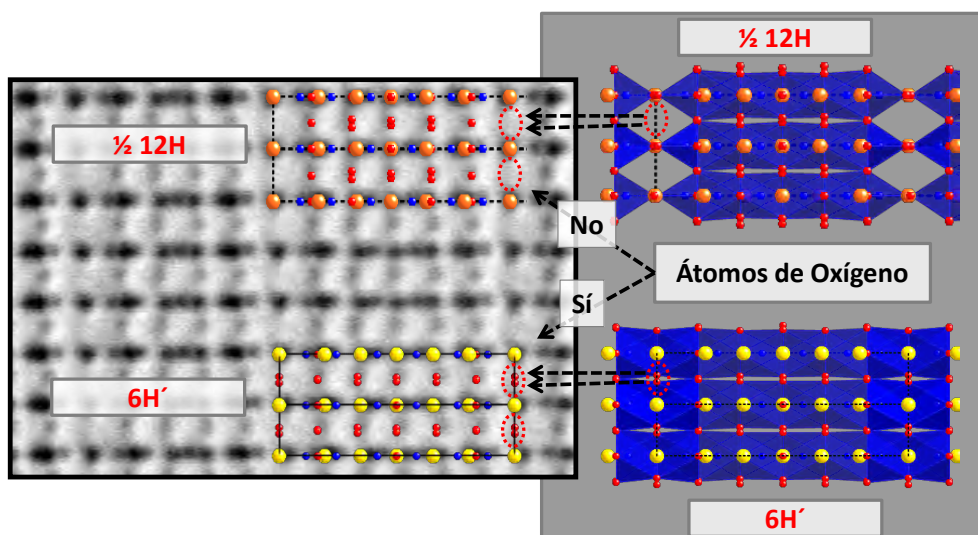


Figura VI.30. Detalle de la imagen BF de la muestra $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ en la que se superponen los modelos estructurales 12H y 6H'.

VI.E. Caracterización estructural y microestructural del sistema $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.5$)

Como se indicó al principio del capítulo, además de estudiar la influencia de la sustitución del catión B en la estabilidad estructural de la perovskita $\text{BaFeO}_{2.78}$, también era objeto de estudio la posible influencia del catión en la posición A, para lo que sintetizó la fase en la que se sustituye Ba por Sr, con la intención de comparar el comportamiento catalítico respecto a la oxidación de CO, al cambiar el catión A en la estructura inicial.

Con este fin se han preparado las especies $\text{SrFeO}_{2.94}$ y $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2.84}$ mediante el método sol-gel a partir de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, 99%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Acros, 99%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%) y ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Sigma Aldrich, 99,5%) Una vez obtenido el correspondiente precursor, éste se calcina a 800 °C para obtener los materiales deseados.

Al igual que en muestras anteriores, la composición catiónica fue obtenida mediante XEDS y está en buen acuerdo con la nominal. El contenido en oxígeno, se ha determinado mediante la reducción de las muestras en atmosfera en una electrobalanza Cahn D-200, dando lugar a las composiciones $\text{SrFeO}_{2.94}$ y $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2.84}$. Los datos de difracción de rayos X muestran que ambas fases son

isomorfas, por lo que, a continuación, se describen únicamente los resultados para la fase sin cobalto.

El diagrama de difracción de rayos X de la muestra $\text{SrFeO}_{2.94}$ (figura VI.31) y su ajuste por el método de Rietveld confirman que cristaliza en el sistema tetragonal, con grupo espacial $I4/mmm$ y parámetros de celda $a = 10.9303(9) \text{ \AA}$, $c = 7.7126(8) \text{ \AA}$, de acuerdo con los resultados bibliográficos para el mismo material [12-13].

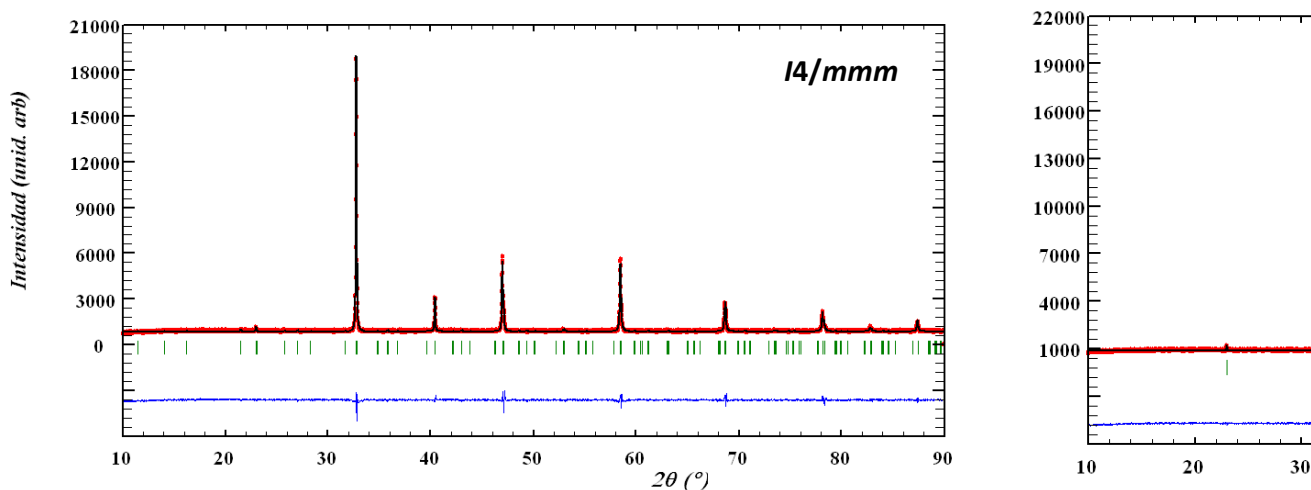


Figura VI.31. Refinamiento estructural empleando el método Rietveld para la muestra $\text{SrFeO}_{2.94}$ con grupo espacial $I4/mmm$ (datos experimentales en rojo, calculados en negro y diferencia en azul).

Los diagramas SAED de la muestra $\text{SrFeO}_{2.94}$ a lo largo de los ejes de zona $[001]_c$ y $[011]_c$ se muestran en la figura VI.32.

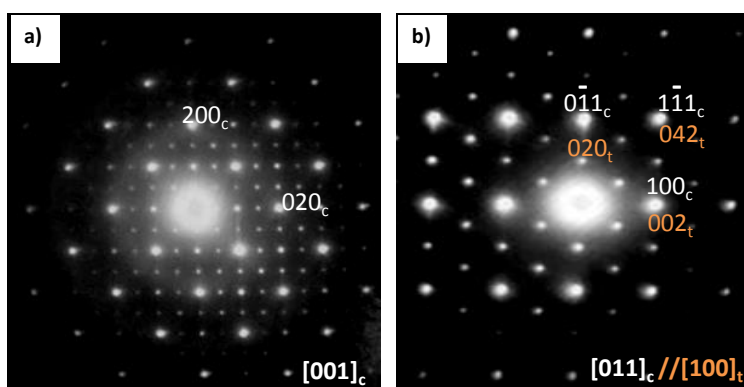


Figura VI.32. Diagramas de difracción de electrones de la muestra $\text{SrFeO}_{2.94}$, a lo largo de los ejes de zona **a)** $[001]_c$ y **b)** $[011]_c$.

Ambos diagramas se componen de dos conjuntos de máximos de difracción, uno de mayor intensidad, que se indexa en la celda cúbica ideal ($Pm-3m$, $a_p \approx 3.86 \text{ \AA}$), y otro conjunto de menor intensidad que corresponde a reflexiones de la superestructura tetragonal con parámetros $2\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 2a_p$.

El análisis del diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[001]_c$ (figura VI.32a) indica que es la suma de tres diagramas de difracción pertenecientes a tres dominios de simetría tetragonal. Es interesante recordar que, tanto $\text{SrFeO}_{2.94}$, como otras perovskitas que presentan cierta distorsión, dan lugar a diagramas SAED que podrían confundirse con los de una perovskita doble de parámetro $2a_p$.

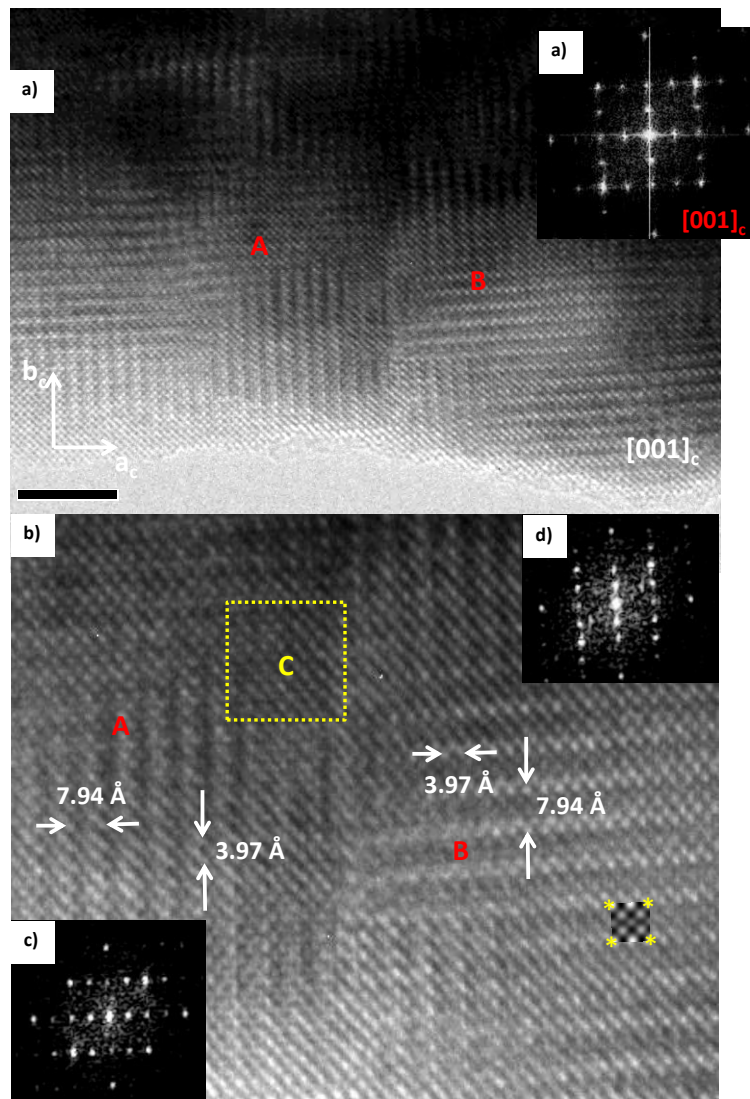


Figura VI.33. a) Imagen HRTEM de la muestra $\text{SrFeO}_{2.94}$ a lo largo del eje de zona $[001]_c$, **b)** Imagen ampliada que incluye el dominio C, **c)** y **d)** FFT de los dominios A y B.

La caracterización microestructural mediante imágenes de HRTEM permite determinar el origen de este diagrama de difracción. Así, la imagen HRTEM a lo largo del eje de zona $[001]_p$ (figura VI.33) muestra la presencia de un cristal desordenado formado principalmente por tres tipo de dominios. Dos de estos dominios, identificados como A y B son perpendiculares entre sí, mientras que el tercero, de dimensiones muy reducidas, 2×3 nm, dominio C, aparece intercalado entre los anteriores. La figura VI.34 muestra las FFT correspondientes a los tres dominios anteriores y la figura VI.35 representa el esquema de superposición de los máximos de difracción correspondientes a cada dominio, pudiéndose apreciar cómo generan el diagrama pseudocúbico que aparece en la figura VI.32a.

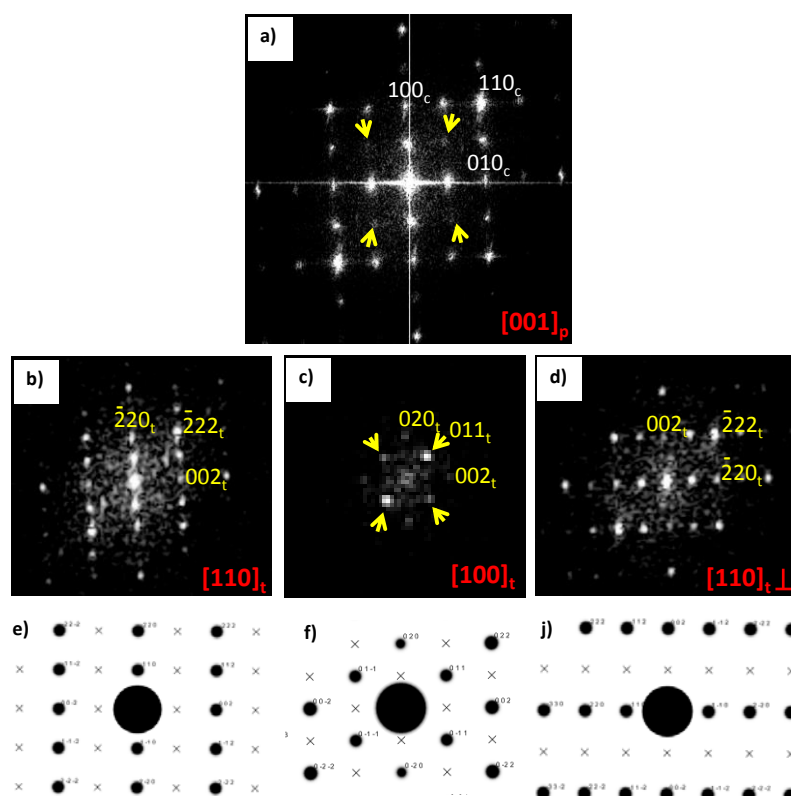


Figura VI.34. *a)* FFT correspondiente a la imagen HRTEM de la figura VI.33., *b)* FFT del dominio A y *e)* su correspondiente diagrama simulado; *c)* y *f)* ídem para el dominio C; *d)* y *g)* ídem para el dominio B.

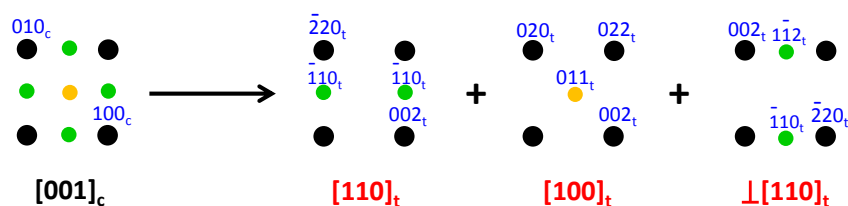


Figura VI.35. Esquema representativo de la superposición de los máximos de difracción de los dominios que componen la macla tridimensional de la muestra $\text{SrFeO}_{2.94}$.

VI.F. Medida de la actividad catalítica: Oxidación de CO a CO₂

En este capítulo se ha observado cómo la incorporación de Co en la subred catiónica del material $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ tiene una influencia marcada respecto a sus propiedades estructurales, por lo que se ha decidido realizar el estudio del comportamiento catalítico de las fases $\text{BaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1$ y 0.3), con objeto de analizar influencia del dopante en la actividad catalítica de dichas especies en la reacción de oxidación de CO a CO₂.

En la figura VI.36 se presentan las curvas de *light-off* registradas para las muestras $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.80}$, $\text{BaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{2.86}$, así como las correspondientes a $\text{BaFeO}_{2.78}$, anteriormente estudiada, y $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$, usada como referencia.

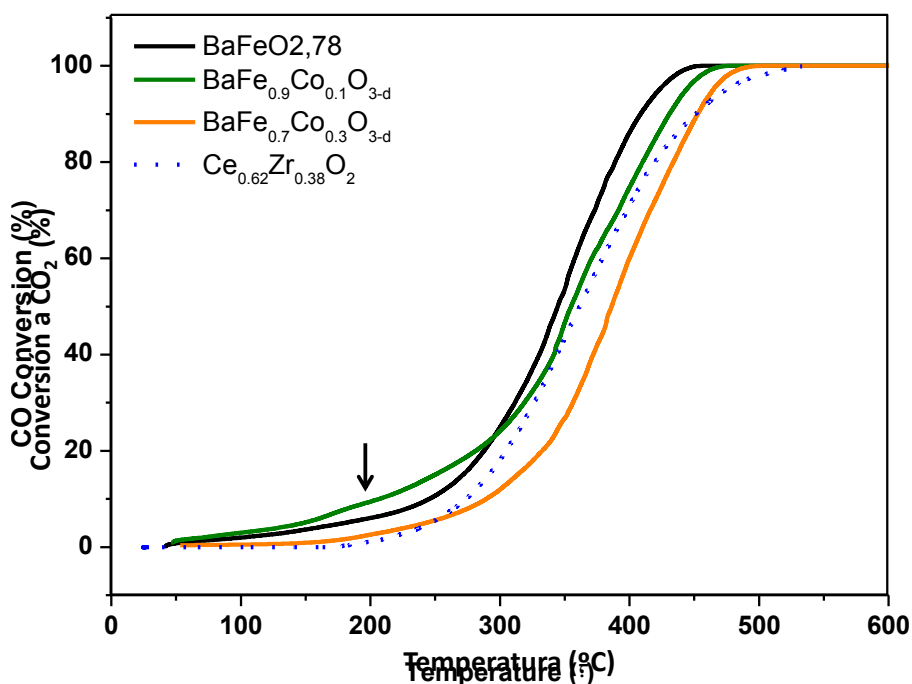


Figura VI.36. Curvas de *light-off* del proceso de oxidación catalítica de CO para $\text{BaFeO}_{2.78}$ (negro), $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.80}$ (verde), $\text{BaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{2.86}$ (naranja) y $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ (azul puntos).

En general se observan pequeñas diferencias entre las curvas de *light-off* de los distintos óxidos estudiados, indicando que todos presentan una actividad similar. La especie que presenta menores temperaturas de conversión (tabla VI.5) es la muestra sin dopar, $\text{BaFeO}_{2.78}$, excepto para conversiones menores del 20 % donde la muestra más activa es $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.80}$. Este cambio de comportamiento parece sugerir que la

muestra con 10 % de cobalto sufre una progresiva desactivación a medida que aumenta la temperatura de reacción.

Tabla VI.5. S_{BET} y temperaturas de light-off en el proceso de oxidación de CO.

Catalizador	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	T_{10} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{20} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{50} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{100} ($^{\circ}\text{C}$)
BaFeO _{2.78}	4	246	288	345	456
BaFe _{0.9} Co _{0.1} O _{2.80}	<1	208	282	355	466
BaFe _{0.7} Co _{0.3} O _{2.86}	<1	290	333	386	489
Ce _{0.62} Zr _{0.38} O ₂	67	275	306	362	534

Por otro lado, la muestra con mayor contenido de dopante, BaFe_{0.7}Co_{0.3}O_{2.86}, es la que presenta menor actividad en todo el rango de temperaturas. En todos los casos las muestras con estructura perovskita presentan superficies específicas muy bajas, lo que confirma la hipótesis desarrollada en el capítulo anterior en torno al mecanismo de reacción. Como se indicó, la etapa determinante del mecanismo no correspondería a la activación superficial de los reactivos, sino a la movilidad de los oxígenos del interior de la red. Dicha movilidad estaba en relación directa con la presencia de vacantes en la subred aniónica, que, a su vez, dependía de la cantidad de Fe(IV) presente en la estructura. En este sentido, el aumento en la cantidad de cobalto se relacionaría con un menor número de vacantes de oxígeno y, en consecuencia, en una menor movilidad de los mismos en detrimento de la actividad del catalizador.

Por último, se ha llevado a cabo el estudio de la reacción de oxidación de CO para las muestras del sistema SrFe_{1-x}Co_xO_{3-δ} (x=0, 0.5), con el fin de estudiar el efecto del catión en posición A de la perovskita. En la figura VI.37 se representan las curvas de *light-off* de las muestras SrFeO_{2.94} y SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_{2.847} frente a la correspondiente a BaFeO_{2.78}, tomada como referencia.

Como se puede comprobar en tanto en la correspondiente figura como en la tabla VI.6., las curvas de conversión correspondiente a las muestras de SrFeO_{2.94} y SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_{2.847} aparecen desplazadas hacia temperaturas relativamente altas (mayores temperaturas de *light-off*), indicando que dichas muestras presentan una actividad catalítica mucho menor que la observada para BaFeO_{2.78}.

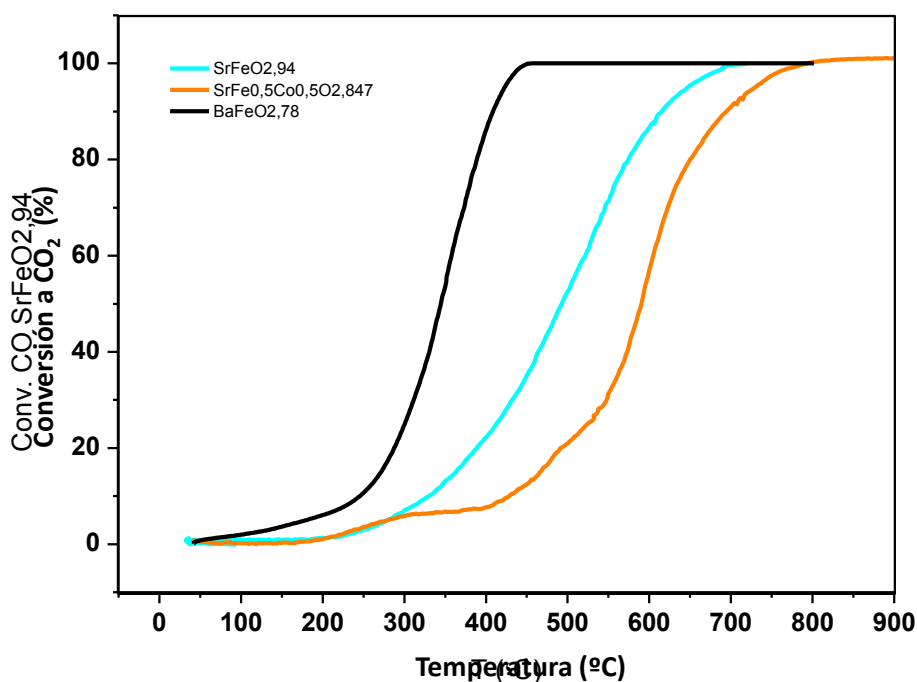


Figura VI.37. Curvas light-off del proceso de oxidación catalítica de CO para $\text{BaFeO}_{2.78}$ (negro), $\text{SrFeO}_{2.94}$ (cian), y $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2.847}$ (naranja).

Tabla VI.13: S_{BET} y temperaturas de light-off al 50 % de conversión de las muestras con estroncio.

Catalizador	T_{50} (°C)	S_{BET}
$\text{BaFeO}_{2.78}$	345	4
$\text{SrFeO}_{2.94}$	494	2.5
$\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2.847}$	591	0.8

En el intervalo entre 200 y 300 °C, la curva de conversión-temperatura de la muestra $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2.847}$ se superpone con la de $\text{SrFeO}_{2.94}$, indicando una similitud de actividad en el intervalo indicado. Por encima de 300 °C la curva correspondiente a $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2.847}$ presenta una meseta hasta llegar a 400 °C, lo se podría traducir en una desaceleración en la reacción de oxidación de CO.

La menor actividad catalítica de las muestras con estroncio parece deberse, como en el caso anterior, a una disminución de la movilidad de los átomos de oxígeno de la red. El derivado de bario, de mayor tamaño, da lugar a una red hexagonal con una alta tasa de vacantes en la subred aniónica que permite una alta flexibilidad estructural.

Además, los octaedros de las capas hexagonales comparten caras, lo que da lugar a una elevada superficie de contacto, facilitando el desplazamiento de las vacantes aniónicas en la red; por el contrario los octaedros de las capas cúbicas comparten vértices, lo que distancia las posiciones de los oxígenos y dificulta su movilidad. A este hecho hay que añadir que estas fases presentan una baja deficiencia aniónica y, por tanto, menos posibilidad de movimiento en la subred de oxígenos.

Por último, la menor actividad de la muestra SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_{2.847} puede atribuirse, no solo a la menor movilidad de las vacantes oxígeno, sino también a la sustitución parcial de hierro, lo que disminuye la disponibilidad de Fe(IV), como se observó en los estudios de actividad de las muestras BaFe_{1-x}Co_xO_{3-δ}.

Bibliografía

- [1] H. Taguchi, Y. Takeda, F. Kanamaru, M. Shimada, M. Koizume, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 1299-1301 (1977).
- [2] M. Parras, M. Vallet-Regi, J M. González-Calbet, J.C. Grenier, *J. Solid State Chem.* **83**, 121-131 (1989).
- [3] S. Svarcova, K. Wiik, J. Tolchard, H.J.M. Bouwmeester, T. Grande, *Solid State Ionics* **178**, 1787-1791 (2008).
- [4] R.D. Burbank, H.T. Evans, *Acta Crystallogr.* **1**, 330 (1948).
- [5] L. Miranda, K. Boulahya, M. Hernando, D.C. Sinclair, F. Jiménez-Villacorta, A. Varela, J.M. González-Calbet, M. Parras, *Chem. Mater.* **23**, 1050-1060 (2011).
- [6] Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong, *J. Membr. Sci.* **172**, 177-188 (2000).
- [7] Z. Shao, H. Dong, G. Xiong, Y. Cong, W. Yang, *J. Membr. Sci.* **183**, 181-192 (2001).
- [8] C. Setevich, F. Prado, D.Z. de Florio, A. Caneiro, *J. Power Sources.* **247**, 264-272 (2014).
- [9] N. Hayashi, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Nishi, Y. Watanabe, T. Kawakami, Y. Matsushita, A. Fujimori; M. Takano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 12547-12550 (2011).
- [10] V.Caignaert, M. Hervieu, B. Domengues, N. Nguyen, J. Pannetier, B.J. Raveau, *Solid State Chem.* **73**, 104 (1988).

- [11] L. Miranda, D.C. Sinclair, M. Hernando, A. Varela, A. Wattiaux, K. Boulahya, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Parras., *Chem. Mater.* **21**, 5272-5283 (2009).
- [12] Y. Takeda, *J. Solid State Chem.* **63**, 237-249 (1986).
- [13] J.P. Hodges, *J. Solid State Chem.* **151**, 190-209 (2000).

VII. Conclusiones

Las conclusiones más importantes que se pueden deducir a partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Se han ensayado diferentes rutas sintéticas con objeto de obtener el compuesto $\text{BaFeO}_{2.78}$ con tamaño reducido de partícula. El uso de precursores moleculares ha permitido obtener partículas pequeñas (~ 150 nm) del material buscado, aunque siempre impurificadas con pequeñas cantidades de BaCO_3 . El método sol-gel permite obtener muestras de elevada pureza y tamaños algo mayores, en torno a 250 nm. La reducción del tamaño de estas partículas mediante molienda mecánica conduce a un cambio de morfología, que se traduce en una disminución de la actividad de la partícula a pesar, también, de lograr disminuir su tamaño por debajo de los 100 nm.
- La caracterización microestructural de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$ desvela que cristaliza en el sistema hexagonal, politipo 6H, formando cristales ordenados en lo referente a la subred catiónica.
- El seguimiento del proceso de reducción de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$ tanto mediante difracción de rayos X a temperatura variable, como por estudios *in situ* mediante microscopía electrónica de alta resolución, demostró la tremenda movilidad de los oxígenos de la subred aniónica de la perovskita. Esta característica se puso de manifiesto a partir de los cambios microestructurales que acompañan la pérdida de oxígeno de la red cristalina; las vacantes generadas en la subred aniónica se acomodan en un amplio margen de composición manteniendo la estructura base 6H. Además el proceso de pérdida de oxígeno es reversible, obteniéndose el material inicial por simple reoxidación a temperatura ambiente y al aire de la muestra estudiada.
- El estudio de la actividad catalítica de las diferentes fases presentes en el sistema BaFeO_{3-6} en el proceso de oxidación de CO a CO_2 pone de manifiesto que la actividad más alta corresponde a la muestra de composición $\text{BaFeO}_{2.78}$ con estructura hexagonal tipo 6H, mientras que dicha actividad disminuye al disminuir el contenido en oxígeno de la perovskita, disminución también

asociada con un cambio estructural a fases de simetría monoclinica para valores de $\delta > 0.40$ en $\text{BaFeO}_{3-\delta}$.

- La máxima actividad catalítica de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$ se alcanza tras un pretratamiento a 250 °C bajo atmósfera de O_2 . Cuando se realizan pretratamientos en atmósfera reductora se observa una disminución del contenido en oxígeno de la muestra, asociado a una disminución de la cantidad de Fe(IV) presente. Estas disminuciones en el contenido de oxígeno y del Fe(IV) en la muestra van asociadas a un deterioro de la actividad catalítica de la muestra reducida.
- El principal factor responsable de la actividad de $\text{BaFeO}_{2.78}$, es su flexibilidad estructural que hace que el oxígeno de la red presente una gran movilidad, lo que le permite abandonar e incorporarse a la estructura, lo que sugiere que el oxígeno de la red de la perovskita juega un papel crucial en el desarrollo de dicha reacción, siendo de menor importancia los aspectos superficiales.
- La fase activa presenta una superficie específica muy baja ($4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); sin embargo su actividad catalítica es mayor que la correspondiente al óxido $\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$, utilizado como referencia y con superficie específica más elevada. Asimismo, la muestra estudiada presenta una actividad catalítica más alta que la observada en otras perovskitas de hierro con empaquetamiento cúbico y composición LnFeO_3 . Estos datos comparativos sugieren que la actividad catalítica en el óxido 6H- $\text{BaFeO}_{2.78}$ no está directamente relacionada con procesos superficiales sino que debe relacionarse con la flexibilidad estructural de la fase 6H y con la facilidad del hierro presente para cambiar de estado de oxidación durante el proceso.
- Los estudios catalíticos ponen de manifiesto que el mecanismo por el cuál transcurre el proceso de oxidación de CO debe ser un mecanismo intrafacial. El oxígeno de la red cristalina, con amplia movilidad, sería el responsable de la oxidación del CO unido a la superficie del catalizador. Esta oxidación genera una vacante de oxígeno que, a su vez, puede ser ocupada por el oxígeno atmosférico. Una vez unidos a la superficie del catalizador, estos átomos de

oxígeno pueden migrar hacia el interior de la perovskita, regenerando el catalizador.

- Los ensayos para soportar del óxido Ba-Fe sobre el óxido mixto de Ce-Zr, de mayor superficie específica, conducen a la obtención de un catalizador de fórmula $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6/\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ con mejor actividad catalítica que la perovskita ($\text{BaFeO}_{2.78}$) o el soporte puro ($\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$), frente a la oxidación de CO.
- A diferencia del mecanismo propuesto para la actividad catalítica de $\text{BaFeO}_{2.78}$, la mayor actividad del catalizador soportado $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6/\text{Ce}_{0.62}\text{Zr}_{0.38}\text{O}_2$ puede atribuirse a su mayor superficie específica y a una homogénea distribución de los átomos de hierro, que actuarían como centros activos, en dicha superficie.
- En el sistema $\text{BaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ se han estabilizado nuevas fases hexagonales tipo 6H de composiciones $x=0.1$ y 0.2 , estableciéndose un nuevo límite para la estabilización de este politipo estructural en dichos materiales. Por encima de dicho límite se han estabilizado fases con simetría cúbica en el rango de composición $x=0.3$ y 0.4 . La estabilización de la fase cúbica se atribuye a una ocupación preferente de las capas cúbicas por los iones Co(III) , desplazando los iones Fe(III) , más grandes, hacia las capas hexagonales, con el consiguiente aumento de la distorsión en la red.
- Cuando se obtienen muestras con un elevado contenido de cobalto en el sistema $\text{BaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x > 0.5$), se estabilizan de nuevo la fases hexagonales. El estudio microestructural de las mismas pone de manifiesto que los cristales están formados por dominios con simetría hexagonal constituido por los politipos 5H y 12H.
- La sustitución de bario por estroncio en las posiciones A de la perovskita provoca cambios a nivel estructural, pasando de la red hexagonal 6H en $\text{BaFeO}_{2.78}$ a simetría tetragonal en las fases $\text{SrFeO}_{2.94}$ y $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2.87}$.
- El estudio del comportamiento catalítico de las muestras $\text{BaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.80}$, $\text{BaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{2.86}$, $\text{SrFeO}_{2.94}$ y $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2.847}$, en comparación con la actividad de la muestra $\text{BaFeO}_{2.78}$, puso de manifiesto que la mayor actividad catalítica

respecto a la oxidación de CO se presenta en las perovskitas hexagonales con mayor contenido en hierro. Tanto el cambio estructural derivado de la sustitución de bario por estroncio, como el derivado del aumento de la cantidad de cobalto en la muestra disminuye el número de vacantes de la subred aniónica y, por lo tanto, la movilidad de los oxígenos, que se ha mostrado determinante para obtener buenos resultados en el proceso catalítico.

